

Rute Judite Camelo da Rocha Farinhoto

Licenciada

**Análise física e química de cafés verdes
com diferentes origens geográficas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Tecnologia e
Segurança Alimentar

Orientador: Doutor Fernando José Cebola Lidon, Professor
associado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutor António Eduardo Baptista Leitão, Investigador
auxiliar, Instituto de Investigação Científica Tropical

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes

Arguente: Prof. Doutor Augusto Manuel Nogueira Gomes Correia

Vogais: Prof. Doutora Maria Paula Amaro de Castilho Duarte

Dezembro 2012

“Análise química de cafés verdes com diferentes origens geográficas” Copyright ©, Rute Judite Camelo da Rocha Farinhoto, FCT/UNL e UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A presente dissertação foi escrita ao abrigo do Acordo Ortográfico da Língua Portuguesa (2009).

AGRADECIMENTOS

Sinto necessidade de referir que esta dissertação de mestrado não teria sido realizada com a mesma vontade se não fosse a motivação transmitida pelos meus pais, irmã, André, primos, tios, avó e amigos. Sem o apoio deles a escrita teria sido bem mais difícil, por isso é com enorme prazer que vos dedico este trabalho. De uma forma ou de outra foram cruciais para a concretização de uma etapa muito importante na minha vida. O meu muito obrigado a todos vós.

A execução desta dissertação foi realizada numa parceria entre a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e o Centro de Ecofisiologia, Bioquímica e Biotecnologia Vegetal do Instituto de Investigação Científica Tropical (ECO-BIO/IICT), às quais quero expressar os meus francos agradecimentos. Quero agradecer também aos membros pertencentes à Unidade de Recursos Genéticos, Ecofisiologia e Melhoramento de Plantas pelo apoio, carinho e atenção prestados sempre que necessário.

À empresa Nova Delta, pelo fornecimento das amostras de café provenientes de origens geográficas diferentes, as quais foram fundamentais para a realização da presente dissertação, quero manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador Professor Doutor Fernando Lidon e ao meu coorientador Doutor António Eduardo Leitão, pelo seu apoio incondicional na realização da parte escrita e experimental da dissertação, pela sua partilha de conhecimentos, pelo seu espírito de entre ajuda, por toda a disponibilidade, compreensão, paciência, apoio, carinho, boa disposição e amizade.

Ao Doutor José Ramalho pela sua simpatia, atenção, carinho e partilha de conhecimentos.

Aos investigadores do ECO-BIO/IICT, à Doutora Paula Santos, à Doutora Ana Fortunato, à estudante de Doutoramento Inês Graça, ao estudante de Doutoramento Pedro Sousa, ao estagiário

Marco Videira e à administrativa Isabel Palos pela sua atenção, apoio, amizade, alegria e pronta disponibilidade no esclarecimento de qualquer questão relacionada com a execução da dissertação.

À técnica Elisabete Tiago pelo seu apoio na realização da dissertação, pelo seu apoio, boa disposição, carinho e amizade. Agradeço também à técnica Paula Alves pela atenção, alegria e carinho demonstrados.

Um agradecimento especial a todos os restantes investigadores que integram o ECO-BIO/IICT que, de uma ou de outra forma, foram essenciais para a minha alegre passagem pelo instituto. O meu muito obrigado.

Aos meus queridos pais Maria Judite Farinhoto e Tiago Farinhoto quero exprimir a minha profunda gratidão, por serem essenciais na construção dos meus valores e princípios, pelas portas que me abriram, pelos sacrifícios que realizaram, pelo seu grande apoio, compreensão, amor e carinho, porque sem eles eu não teria conseguido chegar onde cheguei.

À minha querida irmã Marina Farinhoto agradeço imenso a disponibilidade em qualquer circunstância, a ajuda constante durante o período de escrita da dissertação, pela sua enorme preocupação, apoio, carinho e amizade demonstrados.

Ao André agradeço a sua preocupação constante, bem como toda a ajuda disponibilizada ao longo da execução deste trabalho. Agradeço também as palavras reconfortantes de apoio, a amizade, o amor, a alegria contagiante e o carinho demonstrados.

A todos os meus amigos peço desculpa pela minha ausência durante o período de execução da dissertação. No entanto, não posso deixar de agradecer à Ana Ricardo, ao António, à Bia, à Bela, ao César, à Charlie, à Débora, à Diana, ao Hugo, ao João e à Filipa, ao João Francisco, à Joana e ao Miguel, à Carolina Gameiro, à Luísa, à Mariana, à Paula, à Pipa, à Rafa, à Raquel, à Rufino, à Salomé, à Sara, ao Solano, à Valéria e à Veva que, de uma ou de outra forma, foram fundamentais para a realização desta dissertação. Muito obrigada a todos.

A todos aqueles que, embora não expressamente referidos, deram o seu contributo, o meu muito obrigada.

RESUMO

O café é um produto de extrema importância para a economia mundial sendo, após o petróleo, aquele que envolve maiores movimentações financeiras em todo o mundo.

A composição química deste produto contribui significativamente para a qualidade do mesmo, ou seja, compostos como a cafeína, trigonelina, ácidos clorogénicos e ácidos hidroxicinâmicos são fundamentais para a distinção entre as inúmeras variedades de café existentes. Neste contexto, foram analisadas, a nível químico, quatro amostras de café verde, duas de *Coffea arabica* com origem no Brasil e Costa Rica e duas de *Coffea canephora* provenientes de Angola e do Vietname.

O objetivo principal deste trabalho focou-se na identificação de marcadores químicos, para que fosse possível reconhecer a origem geográfica das amostras de café.

Os níveis de cafeína encontrados para as amostras *Coffea arabica* e *Coffea canephora* variaram entre 0,456 - 0,566% e 1,833 - 1,912%, respetivamente. Os níveis de trigonelina encontrados nos cafés Arábica foram 0,623 - 0,913%, já nos cafés Robusta foram 0,506 - 0,527%. Relativamente ao composto maioritário na classe dos ácidos clorogénicos estudados, o 5-cafeoilquinico, os teores encontrados em *Coffea arabica* situaram-se entre 2,80 - 3,30% enquanto aqueles obtidos em *Coffea canephora* se situaram entre 2,54 - 3,84%. Relativamente aos ácidos hidroxicinâmicos, o conteúdo encontrado nas quatro amostras de café foi, de uma maneira geral baixo, sendo o ácido ferúlico aquele encontrado em maior percentagem.

Palavras-chave: ácidos clorogénicos, ácidos hidroxicinâmicos, café verde, cafeína, trigonelina

ABSTRACT

Coffee is a product of extreme importance to the global economy being, after the oil, the one that involves larger movements of money around the world.

The chemical composition of this product contributes significantly to the quality of the same, i.e. compounds such as caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and hydroxycinnamic acids are essential for the distinction between the numerous coffee varieties available. In this context, four samples of green coffee were chemically analyzed, two of *Coffea arabica* from Brazil and Costa Rica and two of *Coffea canephora* from Angola and Vietnam.

The main objective of this work focused on identifying chemical markers enabling to recognize the geographical origin of the coffee samples through the analysis of chromatograms resulting from this technique.

Caffeine levels found in *Coffea arabica* and *Coffea canephora* ranged from 0.456 to 0.566% and 1.833 to 1.912%, respectively. Trigonelline levels found in Arabica coffees were 0.623 and 0.913%, however in Robusta coffees were 0.506 and 0.527%. Relatively to the major compound in the class of chlorogenic acids, 5-caffeoylquinic, the contents in *Coffea arabica* were between 2.80 and 3.30%, and in *Coffea canephora* were between 2.54 and 3.84%. Regarding to the hydroxycinnamic acids, the content found in the four coffee samples was generally low, being ferulic acid the one in larger proportion.

Keywords: chlorogenic acids, hydroxycinnamic acids, coffee green, caffeine, trigonelline

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1 – Introdução.....	1
1.1 – A importância mundial do café	1
1.2 – História do café	3
1.3 – Aspectos introdutórios	4
1.3.1 – Cultivares de <i>Coffea arabica</i> e <i>C. canephora</i>	4
1.4– O cafeeiro - planta do café - e o café.....	7
1.5 – Tecnologia do café	9
1.5.1 – Processamento por via seca.....	11
1.5.2 – Processamento por via húmida.....	12
1.6 – Produção de café	13
1.6.1 – Brasil	14
1.6.2 – Vietname	15
1.6.3 – Costa Rica.....	15
1.6.4 – Angola	16
1.7 – A química do café verde.....	17
1.7.1 – Cafeína.....	18
1.7.2 – Trigonelina	19
1.7.3 – Ácidos clorogénicos	20
1.7.4 – Ácidos hidroxicinâmicos	21
1.8 – Impacte do café na saúde.....	22
1.8.1 – Café vs pressão arterial.....	23
1.8.2 – Café vs diabetes <i>mellitus</i> tipo 2.....	23
1.8.3 – Café vs potencial antioxidante.....	24
2 – Materiais e métodos.....	27
2.1 – Introdução.....	27
2.2 – Material	27
2.3 – Métodos.....	28
2.3.1 – Análises físicas	28
2.3.1.1 – Exame olfativo e visual	28
2.3.1.2 – Massa dos grãos.....	28
2.3.1.3 – Massa volúmica aparente	28
2.3.1.4 – Determinação de defeitos	29
2.3.1.5 – Relação percentual entre grão chato, moca e concha	29
2.3.1.6 – Análise granulométrica – crivagem manual	29

2.3.1.7 – Determinação do teor de água dos grãos	30
2.3.1.8 – Avaliação da cor	30
2.4 – Análises químicas ao grão	31
2.4.1 – Cafeína / trigonelina	31
2.4.2 – Ácidos clorogénicos	32
2.4.3 – Ácidos hidroxicinâmicos	34
3 – Apresentação e discussão dos resultados	37
3.1 – Análises físicas ao grão	37
3.1.1 – Exame olfativo e visual	37
3.1.2 – Massa dos grãos.....	39
3.1.3 – Massa volúmica aparente	41
3.1.4 - Determinação de defeitos	42
3.1.5 - Relação percentual entre grão chato, concha e moca.....	46
3.1.6 – Análise granulométrica – crivagem manual	47
3.1.7 – Determinação do teor de água dos grãos	52
3.1.8 – Avaliação da cor	54
3.2 – Análises químicas ao grão	58
3.2.1 – Cafeína / Trigonelina.....	58
3.2.2 – Ácidos clorogénicos	62
3.2.3 – Ácidos hidroxicinâmicos	66
4 – Conclusão	71
5 – Bibliografia.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1– Produção, consumo e preços do café obtidos pela ICO desde 1965 até 2005	2
Figura 1.2 - Representação esquemática das camadas existentes num grão de café	9
Figura 1.3 - Esquema do processamento mais comum das cerejas por via húmida e por via seca até à fase anterior ao benefício	11
Figura 1.4 – Despolpamento do café no processamento por via húmida	12
Figura 1.5 – Secagem do café após o processamento por via húmida	12
Figura 1.6 – Estatísticas feitas pela ICO sobre os países produtores de café Arábica, Robusta e de ambos	14
Figura 1.7 - Estrutura química da cafeína	18
Figura 1.8 - Estrutura química da trigonelina.....	19
Figura 1.9 - Estrutura química do ácido clorogénico	20
Figura 2.1 - Grãos de café verde provenientes de diferentes origens geográficas (1 – <i>Coffea arabica</i> do Brasil, 2 – <i>Coffea arabica</i> da Costa Rica, 3 – <i>Coffea canephora</i> do Vietname e 4 – <i>Coffea canephora</i> de Angola).....	27
Figura 2.2 - Sistema de coordenadas CIELAB, onde: $-a^*$ = verde, $+a^*$ = vermelho, $-b^*$ = azul, $+b^*$ = amarelo, L^* = 100 representa o máximo de claridade e L^* = 0 representa a máxima escuridão.	31
Figura 3.1 - Representação gráfica da massa de 1000 grãos de café verde obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.....	40
Figura 3.2 - Representação gráfica da massa volúmica aparente obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.....	41
Figura 3.3 - Representação gráfica dos diferentes tipos de defeitos obtidos para as diferentes amostras de café em estudo (1 – <i>C. arabica</i> do Brasil, 2 – <i>C. arabica</i> da Costa Rica, 3 – <i>C. canephora</i> do Vietname e 4 – <i>C. canephora</i> de Angola).....	44
Figura 3.4 - Representação gráfica da relação percentual entre os grãos moca, concha e chato (1 – <i>Coffea arabica</i> do Brasil; 2 – <i>Coffea arabica</i> da Costa Rica; 3 – <i>Coffea canephora</i> do Vietname; 4 – <i>Coffea canephora</i> de Angola).	47
Figura 3.5 - Representação gráfica da calibragem fracionada obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.....	48
Figura 3.6 - Representação gráfica da calibragem cumulativa obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.....	50
Figura 3.7 - Representação gráfica da homogeneidade comercial (%) obtida para as diferentes amostras de café verde em estudo.....	51
Figura 3.8 - Representação gráfica do teor de água obtido para o café verde (em grão) em cada uma das amostras em estudo.....	53

Figura 3.9 - Representação gráfica das médias obtidas para L^* , C^* e h^o após avaliação da cor das amostras de café verde (em grão) em estudo (1 - AB, 2 - ACR, 3 - RV e 4 -RA).....	55
Figura 3.10 - Representação gráfica das médias obtidas para L^* , C^* e h^o após avaliação da cor das amostras de café verde (moído) em estudo (1 - AB, 2 - ACR, 3 - RV e 4 - RA)	55
Figura 3.11 - Representação gráfica do teor de cafeína (%) presente nas amostras de café verde em estudo.....	59
Figura 3.12 - Representação gráfica do teor de trigonelina (%) presente nas amostras de café verde em estudo.....	61
Figura 3.13 - Representação gráfica do teor de 5-CQA (%) presente nas amostras de café verde em estudo.....	63
Figura 3.14 - Representação gráfica dos resultados obtidos quanto ao teor de 3-CQA (%) nas amostras de café verde em estudo.....	65
Figura 3.15 - Representação gráfica dos resultados obtidos quanto ao teor de 4-CQA (%) nas amostras de café verde em estudo.....	65
Figura 3.16 - Representação gráfica do teor de ácido cafeico (mg kg^{-1} de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.....	68
Figura 3.17 - Representação gráfica do teor de ácido p-cumárico (mg kg^{-1} de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.....	68
Figura 3.18 - Representação gráfica do teor de ácido ferúlico (mg kg^{-1} de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Características dos cafés Arábica e Robusta.....	7
Tabela 1.2 - Composição média do café verde (% matéria seca).....	17
Tabela 2.1 - Programa de gradiente de eluição para separação dos ácidos clorogénicos no café verde).	33
Tabela 2.2 - Programa de gradiente de eluição para separação dos ácidos hidroxicinâmicos no café verde.	35
Tabela 3.1 - Resultados do exame olfativo observados para as amostras de café verde em estudo.....	37
Tabela 3.2 - Resultados observados relativamente ao exame visual realizado em cada uma das amostras de café verde em estudo.....	38
Tabela 3.3 - Resultados obtidos para a massa de 1000 grãos de café verde para cada uma das amostras em estudo. Os valores apresentados representam a média \pm desvio padrão ($n=3$). As letras <i>a</i> e <i>b</i> correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$)	39
Tabela 3.4 - Massa volúmica aparente obtida para as amostras de café verde em estudo. Os valores apresentados representam a média \pm desvio padrão ($n=3$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$).	41
Tabela 3.5 - Quantificação de defeitos (em %) das amostras de café verde em estudo.	43
Tabela 3.6 - Número médio de grãos com defeito para cada uma das amostras de café (por 500g de amostra).	46
Tabela 3.7 - Relação percentual entre grão chato, concha e moca nas amostras de café verde em estudo.....	46
Tabela 3.8 - Calibragem fracionada (%) e respetivo desvio padrão ($n=3$) associado, obtida na análise granulométrica efetuada a cada uma das amostras de café verde em estudo ($p \leq 0,01$)... ..	49
Tabela 3.9 - Crivo mais frequente e crivo médio obtidos para as amostras de café verde em estudo... ..	50
Tabela 3.10 - Teor de água (%) obtido para o café verde (em grão) em cada uma das amostras em estudo. Os valores correspondem à média \pm desvio padrão ($n=2$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$).....	53
Tabela 3.11 - Os resultados obtidos para as coordenadas espaciais (L^* , a^* e b^*) e polares (C^* e h°) após avaliação da cor recorrendo a um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-300 para as diferentes amostras de café verde (em grão) em estudo representam as médias \pm desvio padrão ($n = 4$). As letras <i>a</i> e <i>b</i> correspondem a diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).	54
Tabela 3.12 - Os resultados obtidos para as coordenadas espaciais (L^* , a^* e b^*) e polares (C^* e h°) após avaliação da cor recorrendo a um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-300 para as diferentes amostras de café verde (moído) em estudo representam as médias \pm desvio padrão ($n = 4$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> e <i>d</i> correspondem a diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).	55

Tabela 3.13 - Resultados obtidos para a diferença geral de cor (ΔE) entre as amostras de café verde (moído e em grão) em estudo (os valores utilizados para o cálculo foram as médias resultantes da ANOVA com $p \leq 0,01$).....	57
Tabela 3.14 - Médias obtidas para o teor em cafeína nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras <i>a</i> e <i>b</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	59
Tabela 3.15 - Médias obtidas para o teor em trigonelina nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras <i>a</i> e <i>b</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	61
Tabela 3.16 - Médias obtidas para o teor em 5-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	63
Tabela 3.17 - Médias obtidas para o teor em 3-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	65
Tabela 3.18 - Médias obtidas para o teor em 4-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	65
Tabela 3.19 - Médias obtidas para o teor em ácidos hidroxicinâmicos nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 4$). As letras <i>a</i> e <i>b</i> representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$)	67

LISTA DE ABREVIATURAS

3-CQA (ácido 3-cafeoilquínico)
4-CQA (ácido 4-cafeoilquínico)
5-CQA (ácido 5-cafeoilquínico)
AB (Arábica do Brasil)
ACR (Arábica da Costa Rica)
ANOVA (Análise de variância univariada)
CGA (Ácidos clorogénicos)
CQA (Ácidos cafeoilquínicos)
DAC (Doença arterial coronariana)
diCQA (Ácidos dicafeoilquínicos)
ERA (Espécies reativas de azoto)
ERO (Espécies reativas de oxigénio)
EUA (Estados Unidos da América)
FQA (Ácidos feruloilquínicos)
HCA(s) (Ácido(s) hidroxicinâmico(s))
HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*)
IICT (Instituto de Investigação Científica Tropical)
p-CoCQA (Ácidos p-cumaroilquínicos)
PVA (Pretos, Verdes pretos e Ardidos)
RA (Robusta de Angola)
RV (Robusta do Vietname)
UE (União Europeia)

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – A importância mundial do café

Os setores de produção e comercialização de café desempenham um papel primordial na economia mundial. Embora não pertença ao grupo dos principais produtos agrícolas, como é o caso do trigo, arroz, óleos ou açúcar, com volumes de produção mundial muito superiores, o café ocupa um lugar de relevo no comércio internacional, encontrando-se em segundo lugar, depois do petróleo bruto, entre todas as comodidades, movimentando cerca de 35000 milhões de dólares nos EUA por ano (Casal, 2004). O respetivo consumo continua a aumentar devido aos seus efeitos fisiológicos, bem como aos seus agradáveis sabor e aroma (Grembecka *et al.*, 2007).

Depois de ter sido limitado ao mundo árabe até ao século XV, o consumo de café chegou à Europa durante o século XVI, onde rapidamente se espalhou (Nehlig, 1999).

Como uma cultura intensiva, o café (*Coffea sp.*) é um dos principais geradores de emprego nos países de produção, desempenhando um papel vital na respetiva estrutura e desenvolvimento social. Cerca de 60 países da América Latina, África, Ásia e Oceania produzem café, proporcionando sustento a cerca de 25 milhões de famílias de agricultores.

O mercado mundial de café tem sofrido flutuações de curto prazo devido a uma série de razões, incluindo variações de situações económicas e choques climáticos. Após a guerra da Coreia (1950-1953), os preços atingiram valores sem precedentes. Contudo, na segunda metade da década de 1950 e início dos anos 1960, caíram drasticamente devido ao excesso de produção. Confrontados com a queda dos preços, alguns países produtores tentaram defender as respetivas economias recorrendo a estratégias de defesa comuns. Isto deu origem, nas décadas de 1950 e 1960, à regulamentação do mercado de café através de acordos internacionais. As origens da *International Coffee Organization* (ICO) refletem essas circunstâncias com génese na década de 1960. A partir de 1989, o mercado mundial de café voltou a uma situação de mercado livre, sofrendo profundas alterações que afetaram a produção, o consumo e o comércio.

A política internacional, social e o ambiente económico em que vivemos atualmente é muito diferente da situação vivida há 40 anos. Os padrões de produção e de consumo mudaram. A Ásia tem emergido como uma das principais regiões produtoras, com o Vietname tornando-se o segundo maior produtor e exportador de café do mundo. Alguns produtores, nomeadamente o Brasil, melhoraram a estrutura da sua indústria de café para se tornarem mais eficientes com uma produção de, razoavelmente, baixo custo (Seudieu, 2008).

Um estudo realizado em 2004/05 permitiu observar as variações na produção e consumo mundial de café, assim como as flutuações no preço do café obtidas pela ICO (Figura 1.1).

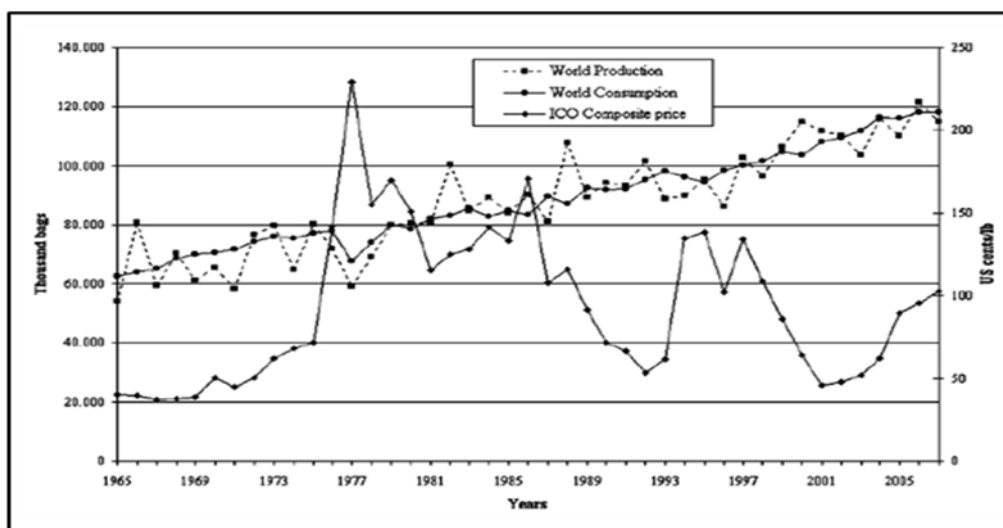


Figura 1.1– Produção, consumo e preços do café obtidos pela ICO desde 1965 até 2005 (Seudieu, 2008).

A produção mundial de café no ano da colheita de 2004/2005 foi estimada em 115 milhões de sacos e o consumo mundial, para o ano civil de 2004, foi também de 115 milhões de sacos, aspecto que se deve a um aumento no consumo do mercado interno nos países exportadores (Seudieu, 2008).

O consumo *per capita* de café varia muito de país para país. Destaque-se, a título de exemplo, o caso dos Estados Unidos da América, onde 52% do número total de pessoas com mais de 10 anos de idade consome café. Equacionando um estudo realizado, em 2004, pela *International Coffee Organization*, em países da UE, Japão e Estados Unidos, a Finlândia é o país que consome mais café *per capita* (12 kg/ano), enquanto o Reino Unido é aquele onde se consome menos (2,15 kg/ano) (Bonita *et al.*, 2007). Nehlig (1999) refere que o consumo mais elevado (mais de 10 kg por pessoa num ano) é encontrado em todos os países escandinavos, Áustria e países Baixos. Em países mais ocidentais da Europa, bem como no Brasil e Costa Rica, o consumo de café varia entre 6 a 9 kg por pessoa num ano. O consumo mais baixo (menos de 5 kg por pessoa num ano) ocorre nos Estados Unidos, Itália, Argélia, Nicarágua e Paraguai (Nehlig, 1999).

Frost-Meyer e Logomarsino (2012) revelam que no período de 1995 a 2007, o consumo de café subiu de 3,5 kg/pessoa/ano para 4,4 kg/pessoa/ano nos EUA, de 3,3 kg para 4,1 kg/pessoa/ano na Europa e de 7,9 kg para 12 kg/pessoa/ano no país com o maior consumo de café, Finlândia. Neste último, o consumo de café é tão elevado que a bebida tornou-se a principal fonte de polifenóis dietéticos para aquela população (Frost-Meyer e Logomarsino, 2012).

A importância económica do café decorre, principalmente, da poção ou bebida de café, uma infusão preparada a partir dos grãos torrados e moídos. O café está entre as bebidas mais consumidas no mundo e é conhecido como um estimulante, propriedade atribuída, sobretudo, à substância psicoativa cafeína, no entanto, o número de compostos químicos identificados nesta bebida é elevado e alguns deles têm muitos atributos benéficos (Esquivel e Jiménez, 2011).

1.2 – História do café

A história do cafeeiro, planta produtora de café, está envolta em múltiplos mistérios e lendas. Apesar dos portugueses terem contribuído significativamente para a difusão do cafeeiro nas suas colónias na área tropical, no Brasil em 1727, não existe referência à planta nos documentos relacionados com o início dos descobrimentos portugueses (Bicho *et al.*, 2011).

No entanto, a referência mais difundida é a lenda de Kaldi, na qual um pastor etíope reconhece as qualidades do fruto como fonte de vigor e ânimo. Embora não tenhamos como comprovar, há provavelmente alguma verdade na lenda de Kaldi. A mesma conta que o pastor descobriu o café depois de perceber que as suas cabras, após ingerirem grãos e folhas de um determinado arbusto (pés de cafeeiro), ficavam tão agitadas que não queriam dormir durante a noite. Depois disto, Kaldi fez questão de transmitir a sua história ao abade do mosteiro local que, por sua vez, fez uma bebida com os grãos e descobriu que o mantivera alerta longas horas de oração da noite. Rapidamente o abade compartilhou a sua descoberta com os outros monges do mosteiro e, lentamente, o conhecimento dos efeitos dos grãos começou a espalhar-se e, hoje, o café é cultivado numa infinidade de países em todo o mundo. Os árabes foram os primeiros, não só a cultivar café, mas também a começar o seu comércio. No século XV, o café começou a ser cultivado no distrito de Iémen, na Arábia, e ficou conhecido por volta do século XVI na Pérsia, Egipto, Síria e Turquia. A sua popularidade foi devida, talvez em parte, ao facto de que os muçulmanos, proibidos de consumir álcool, encontraram propriedades energéticas no café que mostraram que este seria um substituto aceitável (National Coffee Association, 2012).

O café não era bebido apenas em casa, mas também em muitos cafés públicos – chamados *qahveh khaneh* - que começaram a aparecer nas cidades em todo o Oriente. A popularidade das *coffee houses* era inigualável e as pessoas frequentavam-nas para todos os tipos de atividade social. Não bebiam apenas café e conversavam, mas também ouviam música, assistiam a artistas intérpretes ou executantes, jogavam xadrez e mantinham-se atualizadas sobre as notícias do dia. Na verdade, as casas de café rapidamente se tornaram um importante centro de intercâmbio de informações, sendo muitas vezes referidas como escolas de sábios (National Coffee Association, 2012).

Com milhares de peregrinos de todo o mundo a visitar a cidade santa de Meca anualmente, o vinho da Arábia, como a bebida foi muitas vezes chamada, estava a começar a espalhar-se para além da mesma.

Viajantes europeus do Oriente contavam histórias da bebida preta escura incomum, tornando-se popular em todo o continente europeu no século XVII.

Nas grandes cidades da Inglaterra, Áustria, França, Alemanha e Holanda, as casas de café foram-se transformando em centros de atividade social e comunicação. Na Inglaterra surgiram as universidades do centavo, assim chamadas porque uma moeda de um centavo poderia comprar uma chávena de café e provocar uma conversa estimulante. Em meados do século XVII, existiam mais de

300 casas de café em Londres, muitas das quais atraíram patronos com interesses em comum, tais como comerciantes, corretores e artistas.

Em meados dos anos de 1600, o café foi levado para Nova Amesterdão, um local mais tarde chamado de *New York* pelos britânicos. Apesar das casas de café começarem a aparecer rapidamente, o chá continuou a ser a bebida preferida do novo mundo até 1773, altura em que os colonos se revoltaram contra um imposto pesado do chá imposto pelo rei George. A revolta, conhecida como *Boston Tea Party*, fez mudar para sempre a preferência americana para a bebida café.

Em apenas 100 anos o café ficou conhecido como sendo uma cultura de comodidades em todo o mundo. Missionários e viajantes, comerciantes e colonos continuaram a levar sementes de café para novas terras, o que permitiu a plantação de árvores em todo o mundo. As plantações foram estabelecidas em florestas tropicais e nas terras altas de montanha rochosa. Algumas culturas floresceram enquanto outras tiveram curta duração. Fortunas foram feitas e perdidas e, no final do século XVIII, o café tinha-se tornado uma das culturas de exportação mais rentáveis do mundo (National Coffee Association, 2012).

1.3 – Aspetos introdutórios

1.3.1 – Cultivares de Coffea arabica e C. canephora

O café é cultivado em toda a região tropical e adaptou-se às mais variadas condições ecológicas. Plantam-se cafeeiros em altitudes de poucos metros acima do nível do mar até mais de 2000m (Iémen e Equador), em diversos tipos de solos, sob as mais variadas condições climáticas e, ainda, seguindo os mais diversos métodos de plantio e cultivo (Azevedo, 2012).

Existem duas espécies da planta de café de maior importância comercial, o *Coffea arabica* e a *C. canephora*, sendo estas as mais conhecidas a nível mundial (Esquivel e Jiménez, 2011). Para além das diferenças visuais que caracterizam os grãos Arábica e Robusta, facilmente perceptíveis com os grãos inteiros, o seu *flavour* após a torra é muito diferente (Casal, 2004).

A análise química de diversos grupos de compostos tem sido muito utilizada para diferenciar as espécies e variedades de café, bem como as suas respetivas proporções em misturas e/ou adulteração com matérias estranhas. Sabe-se que os cafés Arábica e Robusta diferem na sua composição química, no entanto, essas variações são, regra geral, pequenas. Nenhum constituinte maioritário serviu, até agora, como marcador da presença de pequenas quantidades de café Robusta em café Arábica (Casal, 2004).

O café Arábica (*Coffea arabica*) é descendente dos arbustos de café originários de descobertas na Etiópia. Estes arbustos produzem um café fino, leve, aromático e representam cerca de 70% da produção mundial de café. Os melhores Arábicas são muito cultivados, geralmente entre 600 a 1800m acima do nível do mar, embora a altitude ideal varie com a proximidade do Equador. O importante é que as temperaturas devem permanecer amenas, nem muito quentes nem muito frias. Os arbustos são fartos, mas uma geada forte poderá destruí-los. Um motivo pelo qual algumas cultivares de *C. arabica*

são dispendiosas prende-se com o facto de os terrenos tenderem a ser íngremes e de acesso difícil. No entanto, outra grande causa do preço do café Arábica reflete-se na maior propensão dos respetivos arbustos a doenças quando comparados com os de Robusta, requerendo atenção e cuidados adicionais. Para além disto, são auto polinizadores e os seus grãos são mais planos e mais alongados comparativamente com aqueles originários do arbusto Robusta.

Os cafés Arábica são mais apreciados pelos consumidores devido às suas características organoléticas, apresentando um sabor fino e aromático. Na verdade, os cafés 100% Arábica são preferidos pelos consumidores e são considerados de melhor qualidade, sendo este outro motivo pelo qual são mais dispendiosos quando comparados com os cafés Robusta ou misturas (González *et al.*, 2001).

A espécie *Coffea arabica* encontra-se em 85% dos países cafeicultores, em exclusivo ou juntamente com uma ou duas outras espécies, sendo o continente americano a sua principal região de cultivo. Quanto à espécie *Coffea canephora*, a sua introdução em cultura deve-se principalmente ao facto de ser altamente resistente à ferrugem do cafeeiro. Foi primeiramente cultivada em Java, pelos holandeses, em substituição do *Coffea arabica*, sendo hoje encontrada, predominantemente, na Ásia e em África, sendo que neste último predomina em quase 80% do total das plantações (Azevedo, 2012).

A produção de Robusta está a aumentar, embora represente apenas cerca de 30% do mercado mundial. O grão de café desta espécie tende a ser ligeiramente arredondado e menor do que um grão de café Arábica. O arbusto Robusta é mais vigoroso e, como tal, é mais resistente a doenças e parasitas, o que torna mais fácil e barato o seu cultivo. Tem também a vantagem de ser capaz de resistir a climas mais quentes, o que lhe permite crescer em altitudes muito mais baixas do que o Arábica. Além disto, tal como o arbusto Arábica, não suporta uma geada. O café Robusta é usado, principalmente, em misturas e em cafés instantâneos (National Coffee Association, 2012).

Apesar das diferenças entre as duas espécies, tanto os grãos Arábica como os Robusta dão origem a um café que se reconhece de qualidade. Contudo, os primeiros criam as mais saborosas e complexas bebidas que associamos a um café de nível *gourmet*. O café Robusta tem sido considerado um café neutro, com sabor fraco e, ocasionalmente, com uma forte e acentuada amargura, enquanto o café Arábica produz uma bebida mais suave, frutada e acidulada. O café Arábica produzido na América Central é, tradicionalmente, o mais apreciado, sendo o brasileiro considerado de qualidade inferior devido aos métodos de colheita e práticas de processamento usadas neste país (Alonso-Salces *et al.*, 2009).

Os arbustos Arábica e Robusta crescem nos mesmos climas tropicais e podem ser encontradas culturas de ambos nos mesmos países, nomeadamente no Brasil e na Índia. O parâmetro que implica o clima de crescimento de grãos Arábica e Robusta tem muita influência no sabor, daí que um café de Sumatra tenha um gosto diferente de um café da Costa Rica. Pela sua própria natureza, os grãos Arábica são mais frescos, exigindo níveis mais precisos de precipitação e temperatura ideal. Alguns

consumidores não distinguem os cafés oriundos destas duas espécies do género *Coffea*, o que implica a continuação das vendas de café Robusta, embora exista uma grande diferença nos perfis de sabor e qualidade entre grãos Arábica e Robusta (Ellie e Emmie, 2012).

Apesar do Arábica apresentar maior taxa de consumo a nível mundial, o café Robusta tem vindo a revelar cada vez maior importância nos mercados mundiais, sendo as suas principais vantagens a resistência à doença e o crescimento com sucesso em altitudes mais baixas comparativamente com o café Arábica. No entanto, os grãos desta espécie de café não têm a fragrância e/ou sabor do melhor Arábica, ou mesmo de um café digno da categoria brasileira. Contudo, contém 30 - 40% mais cafeína do que o café Arábica, sendo um dos componentes que explicam a popularidade da bebida (Grembecka *et al.*, 2007).

Parâmetros como a variedade e origem dos grãos, o tempo e as condições de armazenamento, bem como as circunstâncias em que é realizada a torra contribuem para a qualidade do café, sendo a garantia da autenticidade dos grãos de café uma tarefa importante para o comércio do mesmo. Avaliações de compostos como os lípidos, cafeína, trigonelina, terpenos e ácidos clorogénicos são as mais frequentes para diferenciar espécies de plantas do género *Coffea* (Andrade *et al.*, 1997). Contudo, as espécies Arábica e Robusta possuem muitas outras características distintas, nomeadamente de natureza botânica, agronómica e morfológica (Tabela 1.1). Relativamente à sua composição química, enquanto o café Arábica contém mais lípidos, o Robusta, além de apresentar um teor superior em cafeína, apresenta também um teor mais elevado de sacarose, assim como de polifenóis antioxidantes, como os ácidos clorogénicos e seus derivados (Bonita *et al.*, 2007).

A qualidade dos alimentos requer o controlo do valor nutricional, propriedades sensoriais, autenticidade e segurança. Os grãos de café utilizados nas misturas para a indústria do café comercial vêm de uma ampla variedade de áreas geográficas e podem ter variadas propriedades químicas e organoléticas. Os produtores selecionam entre os diferentes materiais para produzir a melhor qualidade, porque existe um grande interesse na qualificação comercial do café. A percentagem de Arábica e Robusta tem sido considerada como uma forma de produzir misturas de diferentes qualidades. Os diferentes graus de torra, os cafés com variados teores de cafeína ou, simplesmente, cafés provenientes de países diversificados podem ser misturados. Além disto, os tratamentos executados no passo da torra modificam a composição do produto final. Justifica-se assim o respetivo controlo da qualidade e, adicionalmente, a seriação de métodos para a caracterização destas duas variedades de café (Grembecka *et al.*, 2007).

Tabela 1.1 - Características dos cafés Arábica e Robusta (Casal, 2004).

Parâmetro	Arábica	Robusta
Clima ideal	Temperado	Húmido e quente
Altitude (m)	600-2200	0-800
Temperatura (°C)	15-24	16-36
Pluviosidade (mm/ano)	1200-2200	2200-3000
Folha	Pequena, oval	Grande, larga
Flor, de branca a rosa	Pequena	Grande
Forma/dimensão (mm) do fruto (cereja)	Elipsoidal, oblongo, 15	Elipsoidal, 12
Amadurecimento (meses)	7-9	9-11
Semente (mm)	5-13, oval convexa	4-8, arredondada

1.4– O cafeeiro - planta do café - e o café

O cafeeiro é um arbusto relativamente pequeno, originário de África, cultivado apenas nas regiões tropicais e subtropicais. A palavra café deriva do nome em latim do género a que pertence, *Coffea* L., um membro da família *Rubiaceae*, subfamília *Cinchonoideae* e tribo *Coffeae*. Das centenas de espécies de *Coffea*, apenas duas assumem importância económica, *C. arabica* L. e *C. canephora* Pierre (Casal, 2004). Dentro do mesmo há cerca de 400 géneros e 4800 – 5000 espécies de árvores tropicais e arbustos (Murthy e Naidu, 2012). O género foi, primeiramente, descrito no século XVIII pelo botânico sueco Carolus Linneaus, que também descreveu *Coffea arabica* na sua obra *Species Plantarum* de 1753. Os botânicos têm discordado desde então sobre a classificação exata, sendo isto compreensível considerando que as plantas de café podem variar de pequenos arbustos a árvores altas, com folhas de 1 a 40 centímetros de tamanho. Estima-se que existem, em qualquer lugar, entre 25 e 100 espécies de plantas de café (National Coffee Association, 2012).

As variedades Típica e Bourbon são as mais conhecidas de *C. arabica*. A variedade de *C. canephora* cultivada em maior escala é a Robusta. Os países da América Central e do Sul produzem principalmente café Arábica enquanto os países africanos e do sudoeste asiático são os maiores produtores de Robusta (Casal, 2004).

Os arbustos de café produzem os seus melhores grãos quando cultivados em altitudes elevadas, em clima tropical onde exista um solo rico. Tais condições são encontradas em todo o mundo em locais ao longo da zona Equatorial, entre as latitudes de 25° Norte e 30° Sul.

Além da localização, outros fatores afetam a qualidade e sabor do café, nomeadamente a variedade da planta, a composição química do solo em que é cultivada, o clima, especialmente a quantidade de chuva e sol e a altitude exata em que o café cresce. Tais variáveis - combinadas com a forma como as cerejas são processadas após serem colhidas - contribuem para as distinções entre os cafés de diferentes países, crescendo em regiões e plantações em todo o mundo (National Coffee Association, 2012).

A longevidade do cafeeiro não ultrapassa, normalmente, 15 a 20 anos quando plantado em condições ecológicas e de manutenção adequada. Os sinais de senilidade consistem no aparecimento de um tronco velho e distorcido, ramos com aspeto externo seco e folhagem dispersa, as folhas tornam-se cloróticas e sensíveis a doenças promovidas, nomeadamente, por fungos; a frutificação é irregular; os frutos caem prematuramente e as raízes apresentam um avançado estado de deterioração. A planta acaba por fenecer naturalmente após um longo período de senilidade.

A propagação do cafeeiro na floresta faz-se por sementes que germinam na base do arbusto. No caso da cultura, o cafeeiro pode ser semeado ou cultivado através de técnicas tradicionais de silvicultura (nomeadamente, estacas e enxertia) ou processos *in vitro* (isto é, micropropagação e embriogénese somática).

A autofecundação predomina na espécie *C. arabica*, o que favorece a manutenção da uniformidade genética da sua propagação por sementes. No entanto, na *C. canephora* ocorre quase exclusivamente a polinização cruzada, pelo que as sementes ou estacas utilizadas na propagação deverão ser de diferentes plantas da mesma variedade; assim, a cultura de *C. canephora* deverá recorrer a uma única variedade, mas proveniente de diferentes plantas (Bicho *et al.*, 2011).

A Figura 1.2 esquematiza a estrutura de um grão de café. A baga ou cereja do café apresenta pericarpo suave e resistente, que geralmente apresenta uma cor verde em frutos imaturos, tornando-se vermelho-violeta ou vermelho profundo quando maduro (ou até mesmo amarelo ou laranja em genótipos específicos). O pericarpo cobre o mesocarpo que possui uma polpa doce, amarela suave e fibrosa. Este é seguido por uma camada translúcida, incolor, fina, viscosa e bastante hidratada da mucilagem, também conhecida como camada de pectina. O endocarpo é fino, de cor amarelada e usualmente designado por “pergaminho”. Finalmente, a pele de prata (ou epiderme) abrange cada hemisfério do grão de café (endosperma). No interior das camadas referidas existem, geralmente, duas sementes, isto é, os grãos de café propriamente ditos, que podem variar em tamanho, tonalidade, forma e densidade, de acordo com as condições de crescimento e o genótipo. A estrutura celular do grão de café é caracterizada por paredes muito grossas que tornam as sementes extremamente duras (Esquivel e Jiménez, 2011).

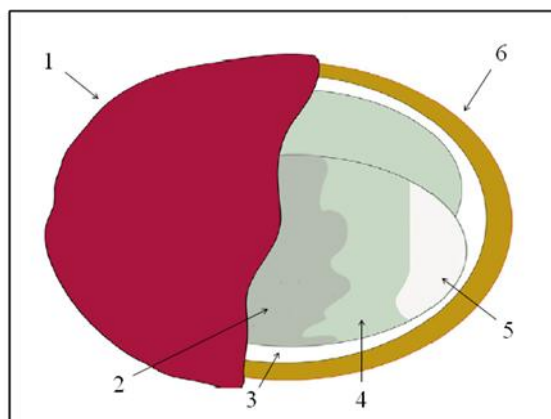


Figura 1.2 - Representação esquemática das camadas existentes num grão de café (Esquivel e Jiménez, 2011).

Legenda:

1. Pele exterior (pericarpo ou exocarpo)
2. Pergaminho (endocarpo)
3. Mucilagem (camada de pectina)
4. Pele de prata (epiderme)
5. Grão (endosperma)
6. Polpa (mesocarpo)

Embora a maioria das pessoas conheçam o aroma característico do café após a sua preparação enquanto bebida, o café verde tem um aroma estranho quando comparado com o café torrado, aquele que é comercializado. O sabor e aroma característico deste produto resultam de uma combinação de centenas de compostos químicos produzidos por reações que ocorrem durante o respetivo processamento. Este processo pode ser dividido em três fases consecutivas: (i) secagem; (ii) torra e (iii) arrefecimento. A primeira fase é caracterizada por uma libertação lenta de água e substâncias voláteis, durante a primeira metade do tratamento, a cor do grão muda de verde para amarelo. As reações associadas à torra têm lugar durante a segunda fase, resultando em mudanças consideráveis nas propriedades físicas e químicas dos grãos. Grandes quantidades de CO₂, água e substâncias voláteis são libertas e o grão torna-se castanho, devido à caramelização do açúcar acoplado às reações de *Maillard*. O arrefecimento é necessário para evitar a queima do café (Franca *et al.*, 2005a).

1.5 – Tecnologia do café

A designação "Tecnologia do café" é vulgarmente utilizada para um conjunto de operações levadas a cabo nos países produtores e que, no essencial, visam a obtenção do café verde comercial. O café verde é, tal como definido na ISO 3509 (1989), "o termo comercial para a semente seca do cafeeiro" (Casal, 2004).

Apesar de ao longo dos anos cada país ou região ter desenvolvido e aperfeiçoado o seu processo, todos os parâmetros em causa se podem resumir a duas vias alternativas: a via seca e a via húmida.

A escolha da via de processamento varia de acordo com alguns parâmetros, sendo estes a tradição de cada produtor de café, os motivos de natureza económica, sendo a via húmida a de execução mais difícil e mais dispendiosa e a disponibilidade de água, visto que a via húmida utiliza a água como transporte de massa em várias etapas. Embora, teoricamente, qualquer espécie de café

possa ser preparada por qualquer uma das tecnologias, normalmente recorre-se à via húmida para os cafés do tipo Arábica (*C. arabica*), e à via seca para os cafés do tipo Robusta (*C. canephora*), assim como para os Arábicas brasileiros (Bicho *et al.*, 2011).

Para iniciar qualquer um dos tipos de processamento é necessário que os frutos amadureçam, e quando este objetivo for atingido passa-se então à colheita dos frutos, que pode ser feita manual ou mecanicamente, obtendo-se cerejas de café com vários estágios de maturação. Contudo, pode recorrer-se a um método que consiste na apanha manual seletiva dos frutos, onde apenas se colhem os frutos maduros (Casal, 2004). Após a colheita, o café deve ser processado rapidamente para que se obtenha um maior nível de qualidade. Os frutos devem estar em perfeito estado de maturação e não devem ficar mais de 12-24 horas sem serem processados, para que se evite a fermentação da polpa, com o consequente aparecimento de manchas no café verde.

O café obtido por via húmida é, geralmente, mais caro e de melhor qualidade, pois utiliza frutos completamente maduros, os quais constituem uma matéria-prima de maior qualidade.

As cerejas processadas através da via seca são transformadas em “café coco” enquanto na via húmida são transformadas em “café pergaminho”. As diferenças fundamentais residem nas camadas exteriores que ainda os envolvem. Contrariamente ao processamento a seco, na via húmida praticamente todas as camadas exteriores do grão de café são removidas antes da secagem (Casal, 2004).

Após a colheita, as etapas realizadas por cada uma das vias de processamento até à obtenção do café coco e café pergaminho seguem a ordem apresentada na Figura 1.3. Sucede-se então a etapa denominada benefício que é comum às duas vias (seca e húmida) e que consiste na seguinte sequência: secagem, limpeza, descasque, polimento, calibração e catação. Durante a secagem os grãos são secos até ficarem com cerca de 11% de humidade para facilitar a remoção da casca e do pergaminho; seguem-se a limpeza e o descasque, para a separação de impurezas que os grãos ainda possam conter restando, apenas, a sua última camada, a “pele de prata” (que pode ser removida através da utilização de um polidor ou, que na maioria dos casos, é eliminada durante a torra); posteriormente, os grãos de café são calibrados para a obtenção de um produto final mais uniforme e de maior valor comercial e, por fim, ocorre a catação, que corresponde à fase de eliminação manual ou eletrónica de sementes defeituosas e matérias estranhas. O produto originário deste processo é o café comercial, que é armazenado nas devidas embalagens seguindo depois para o consumidor (Bicho *et al.*, 2011).

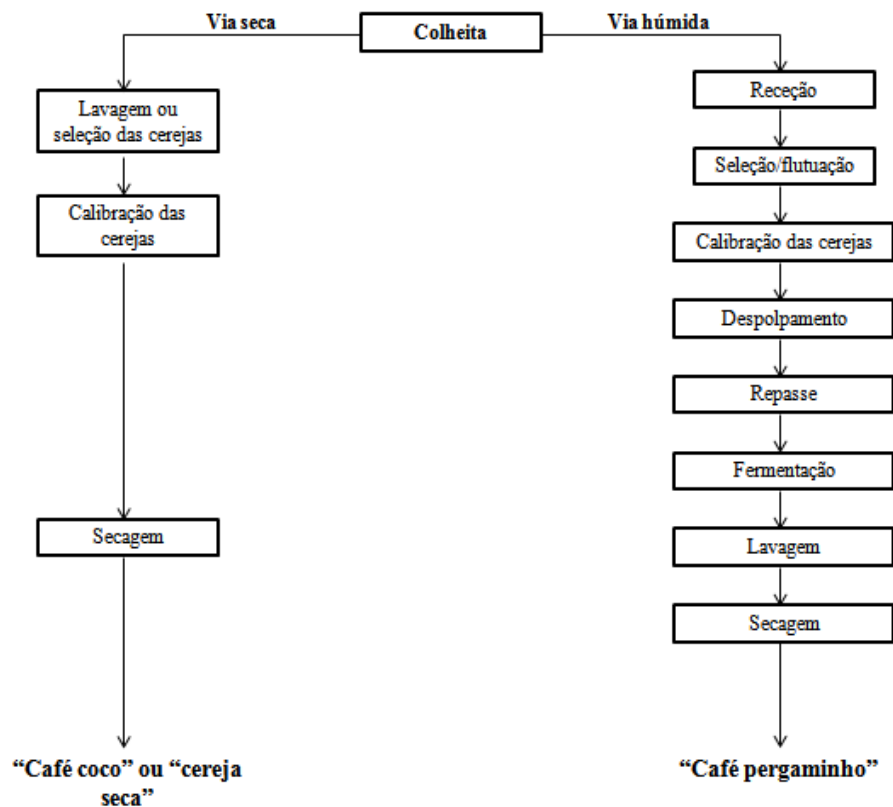


Figura 1.3 - Esquema do processamento mais comum das cerejas por via húmida e por via seca até à fase anterior ao benefício (Bicho *et al.*, 2011).

1.5.1 – Processamento por via seca

Este método de processamento é mais simples e menos dispendioso e consiste, basicamente, na secagem dos frutos inteiros logo após a colheita. Em seguida dá-se o seu descasque, sendo ideal em situações de escassez de mão-de-obra e/ou de água. Antes da secagem propriamente dita, poderá ocorrer uma calibração prévia das cerejas, usando sistemas de ar comprimido e lavagem, com o objetivo de eliminar os frutos não maduros ou deteriorados e obter uma matéria-prima mais uniforme. A secagem pode ser feita de forma "natural", ao sol, ou artificialmente, em máquinas próprias para o efeito. A primeira é realizada em grandes superfícies com boa ventilação, os terreiros, onde os frutos são espalhados em camadas de 3 a 6 cm de espessura (Bicho, 2004). Para evitar situações indesejáveis, como fermentações, crescimento de fungos ou sobreaquecimentos, que causariam descolorações e, provavelmente, alterações indesejáveis da bebida de café, é fundamental revolver os grãos frequentemente, especialmente na fase inicial quando a humidade ainda é elevada. O período de secagem varia entre 3 a 4 semanas e o teor de humidade final é da ordem de 11-12%, valor aceitável para a execução do descasque e manuseamento dos grãos sem alteração das características do café (Casal, 2004).

A secagem artificial, como a própria designação indica, recorre a equipamento apropriado, implicando maior investimento e menos mão-de-obra. A temperatura utilizada na secagem é o fator limitante da velocidade do processo.

No final da secagem por via seca obtém-se o chamado "café coco", que será posteriormente descascado. O pericarpo e a pele de prata representam cerca de metade da matéria seca da baga, em peso (Casal, 2004).

1.5.2 – Processamento por via húmida

Contrariamente ao método anterior, este exige maiores investimentos, sendo mais sofisticado e cuidado. A grande vantagem é a preservação das qualidades intrínsecas do grão e, segundo a maioria dos conhecedores, originar um café de qualidade superior.

Relativamente à via seca, a grande diferença reside no facto de, após a colheita e seleção dos frutos por lavagem, os mesmos são imediatamente despulpados mecanicamente (Figura 1.4) e as mucilagens que ficam ainda aderentes são desagregadas na fermentação que pode durar até 72 horas, dependendo da técnica utilizada (Bicho, 2004). A etapa de fermentação é, talvez, a fase mais característica deste processo, tendo por objetivo hidrolisar a mucilagem, para facilitar a sua completa remoção. Inicialmente atribuíam-se esta hidrólise à ação das pectinases do fruto e de certos microrganismos, no entanto, as estirpes usualmente presentes possuem atividade muito reduzida ao pH em que ocorre a fermentação (5,3-3,5)

e as observações microscópicas da mucilagem demonstram que esta permanece rica em polissacarídeos, incluindo substâncias pécticas, após a fermentação. Assim, a degradação da mucilagem parece estar relacionada com a acidificação do meio devida ao crescimento da flora láctica (Casal, 2004).

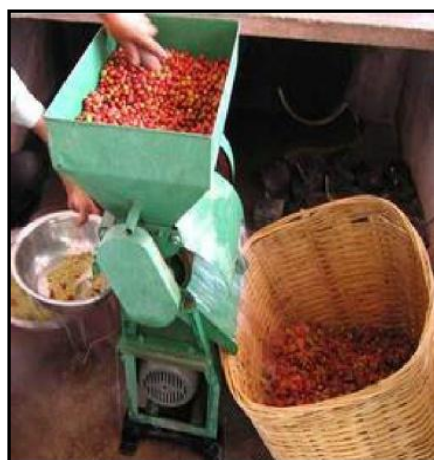


Figura 1.4 – Despulpamento do café no processamento por via húmida (Murthy e Naidu, 2012).



Figura 1.5 – Secagem do café após o processamento por via húmida (Murthy e Naidu., 2012).

O controlo do pH é uma medida importante para evitar a formação de certos ácidos em excesso, como é o caso do ácido propiónico. Devem igualmente evitar-se fermentações que levam à putrefação dos grãos, com consequências prejudiciais em todo o fornecimento.

Contudo, a etapa da fermentação pode ser ultrapassada recorrendo a substâncias químicas, ou a máquinas mais modernas que conseguem retirar, durante o despulpamento, praticamente toda a mucilagem aderente.

Segue-se a lavagem dos frutos despolpados para a remoção da mucilagem liquefeita. A sua posterior secagem (Figura 1.5), manual ou mecânica, visa atingir teores de humidade da ordem dos 12%, como foi referido para a via seca, obtendo-se o "café pergaminho". Esta é a forma ideal de conservação dos grãos até à exportação, para que o crescimento de bolores e a atividade enzimática sejam mínimos (Casal, 2004).

1.6 – Produção de café

O café é um dos alimentos mais importantes tanto para os produtores, ou seja, para os países nas áreas tropicais e subtropicais que utilizam o café, como o seu produto principal de exportação agrícola, como para os fabricantes que estão localizados, principalmente, na Europa e na América do Norte, onde o café é processado, torrado, misturado e embalado. Devido à sua grande difusão e alto valor de mercado, não é incomum que o café seja sujeito a adulteração em toda a sua cadeia de produção. Uma das formas mais comuns de fraude diz respeito à rotulagem errónea do produto para esconder a verdadeira origem do café (botânica e/ou geográfica) (Alonso-Salces *et al.*, 2009).

A última década tem sido devastadora para os produtores de café do mundo inteiro. Os preços do café são baixos (o mais baixo em termos reais nos últimos 100 anos) e neste contexto muitos produtores não conseguem subsistir, acabando por optar por mudar para outras culturas ou abandonar as suas plantações. Na base da crise está o excesso de produção de café devido à rápida expansão da produção no Vietname, novas plantações no Brasil e a técnica das plantações de café em países como a Colômbia e Costa Rica (Perfecto *et al.*, 2005).

Como os arbustos demoram cerca de 3-5 anos até se tornarem produtivos, a produção está sujeita a grandes choques de oferta, tornando os preços mundiais do café variáveis. Entre 1993 e 2000 a produção de café no Vietname e no Brasil aumentou 20% e 8% respetivamente, o que contribuiu para um aumento da produção global de 2,5% por ano. Nos últimos anos, isso levou a um excesso de oferta de café em todo o mundo (D'haeze *et al.*, 2005).

Existem cerca de 75 países produtores de café a nível mundial, dos quais o Brasil, Vietname e Colômbia são os principais intervenientes. No entanto, são vários os países que produzem, apenas, *Coffea arabica* ou *C. canephora*, embora existam países que produzem ambas as espécies (Figura 1.6). O abastecimento de café no mundo está fortemente dependente de condições meteorológicas. A seca severa – como no Brasil em 1994 e no Vietname em 1998 – pode devastar plantações inteiras em grande escala.

O sabor do café depende da qualidade do fruto e da forma como o grão é transformado em bebida, adquirindo sabores característicos e exclusivos da área geográfica onde se encontra, dependendo de fatores como o solo, água, ar, flora, etc. Desta forma, o gosto do café pode ser caracterizado pelo continente de origem.

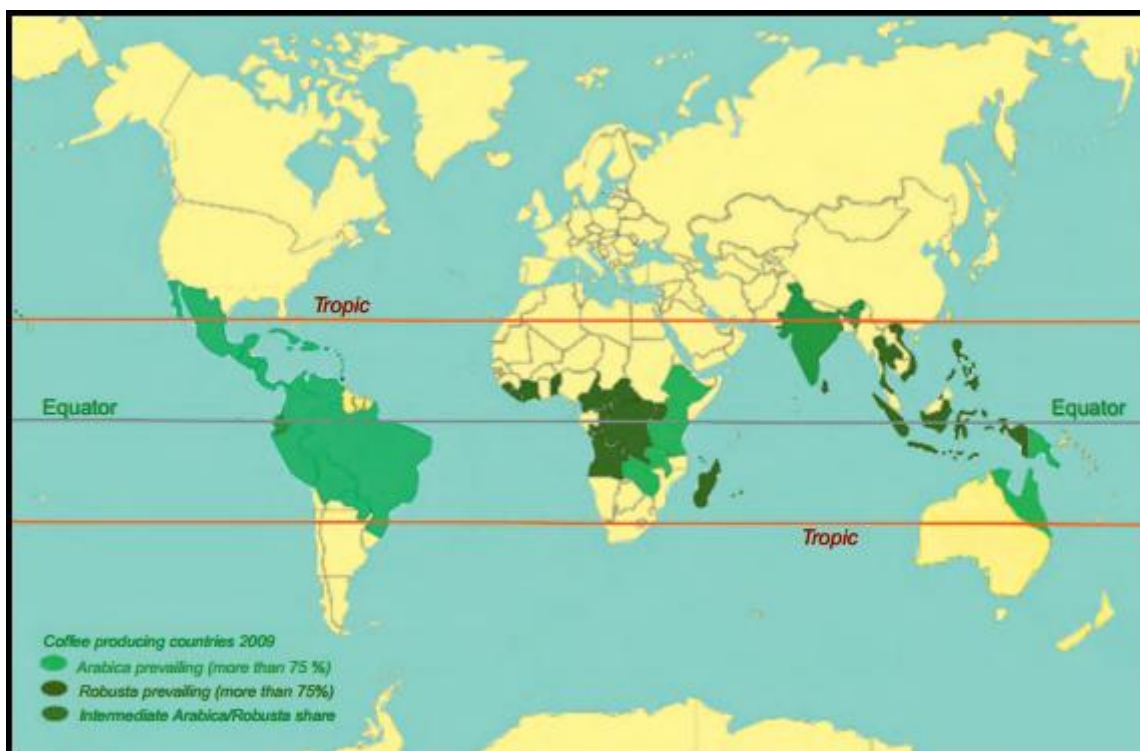


Figura 1.6 – Estatísticas feitas pela ICO sobre os países produtores de café Arábica, Robusta e de ambos (Oestreich-Janzen, 2010).

1.6.1 – Brasil

O Brasil cultiva tanto café Arábica como Robusta, mas a produção é principalmente Arábica. Dezassete estados brasileiros cultivam diversas variedades de café, mas há quatro ou cinco regiões que dominam o cultivo do grão exportável. Os grãos brasileiros são identificados, classificados e loteados segundo diversos critérios, sendo o primeiro dos quais o porto de exportação. Os Arábicas brasileiros, em geral, não estão incluídos nos escalões dos cafés *gourmet* ou dos especiais, mas existem exceções à regra, e aqueles que excluem automaticamente o Brasil da lista dos produtores mundiais de café *gourmet* provavelmente nunca terão provado alguns dos melhores cafés *Santos* brasileiros, que podem não ser vulgares ou fáceis de obter, mas existem. O café brasileiro com maior qualidade vem dos cafeeiros jovens da variedade *Bourbon*, cujos grãos, pequenos e redondos, conferem excelentes características à bebida, isto é, boa acidez e doçura (Azevedo, 2012).

O Brasil é o principal produtor e exportador de café verde, contabilizando, aproximadamente, 35% da produção mundial. Só o Estado de Minas Gerais é responsável por 48% do café cultivado na área brasileira, sendo 98% ocupada pela espécie de *Coffea arabica*. Algumas das cultivares economicamente mais importantes de *C. arabica* no Brasil são o Mundo Novo, Bourbon, Red Catuaí e Catuaí amarelo (Monteiro e Farah, 2012). Além disto, o consumo interno do café brasileiro tem crescido significativamente nos últimos anos. Hoje, o consumo brasileiro representa 14% da procura mundial de café e corresponde a 32% de todo o café do mercado europeu (Duarte *et al.*, 2010).

Com, aparentemente, intermináveis extensões disponíveis para a sua produção, as plantações de café no Brasil, muitas vezes, cobrem imensas áreas de terra, precisam de centenas de pessoas para as gerir e operar e produzem grandes quantidades de café. O clima, a qualidade do solo e a altitude determinam, em grande parte, qual a variedade que vai crescer melhor em determinada região. Uma boa chávena de café brasileiro apresenta um café límpido, doce, com robustez média e baixa acidez (National Coffee Association, 2012).

1.6.2 – Vietname

Os franceses introduziram primeiramente o cultivo do café nas suas colónias da Indochina, mas, quando a maior parte do arábica sucumbiu à ferrugem, foi substituído por Robusta de qualidade bastante vulgar, em que os cafeeiros crescem a grandes altitudes, suportando as chuvas tropicais, e originando um café de sabor intenso e de corpo desenvolvido (Azevedo, 2012).

O café foi introduzido neste país por missionários franceses em 1857. A área cultivada aumentou até 1945 para, aproximadamente, 10.000 hectares, principalmente na província de Dak Lak. A produção anual era de cerca de 4500 toneladas, sendo a maior parte delas exportadas para França. Depois da divisão do Vietname do Norte e do Sul (1954), o governo do Norte assumiu plantações francesas e formou 24 cooperativas de Estado. Entre 1980 e 1985 a área de café e a sua produção estavam estagnadas e os rendimentos foram reduzidos. Em 1980, o Vietname ocupava o 42º lugar na produção mundial de café. Hoje é o 2º maior produtor mundial, logo a seguir ao Brasil, e o maior produtor de Robusta. A área de café real na província de Dak Lak estima-se que possua mais de 260.000 hectares, representando 60% da cafeicultura nacional (Azevedo, 2012).

O Vietname produz duas variedades – *Coffea canephora* Pierre var. Robusta e *Coffea arabica* L. – cada uma necessitando de condições ecológicas específicas.

A montanha Hai Van, atingindo uma altitude de mais de 1000 metros, divide o Vietname em duas zonas climáticas diferentes: o Sul do Vietname pertence aos trópicos quente e húmido, propício ao cultivo de Robusta, enquanto a parte norte, com altitudes mais elevadas e invernos frios e húmidos é mais adequada para o cultivo de Arábica. No Vietname 90% pertence à variedade Robusta, enquanto à escala mundial o Robusta representa, aproximadamente, 20% da produção total de café (D’haeze *et al.*, 2005).

Na chávena, o café vietnamita é equilibrado, possuindo uma acidez e robustez leves, sendo frequentemente utilizado para misturas de café (National Coffee Association, 2012).

1.6.3 – Costa Rica

A data provável da chegada do café à América foi em 1720, quando apareceram as primeiras sementes da espécie *Coffea arabica* (variedade típica). Foi a partir daí que se originou a cereja da Costa Rica, no início do século XVIII. O café, sustento agrícola do país, é o Arábica (é socialmente inaceitável mencionar sequer a palavra Robusta). Os melhores cafés são, geralmente, os dos arredores

da capital, da cidade de San José, e das cidades de Heredia e Alajuela. A região de Tarrazu, a sul de San José, produz alguns cafés soberbos, de acidez requintada. São cafés de grandes altitudes e com uma acidez aguda e picante sendo este, talvez, o atributo mais desejável numa chávena de café. Além disto, é quase sempre muito aromático (Azevedo, 2012).

Com o interesse crescente dos costarriquenhos pelo cultivo do café, em 1821 existiam cerca de 17000 pés de café, com a primeira exportação a ser realizada para o Panamá em 1820, enquanto a exportação de café para os Estados Unidos começou em 1860.

Várias décadas passaram entre a introdução do café e a sua consolidação como um produto de exportação. A comercialização de café começou em 1832, quando Don Jorge Stiepel, pela primeira vez, exportou café para o Chile (Asociacion Cafes Finos de Costa Rica, 2011).

A Costa Rica é um país americano central de cultivo de café com uma reputação de café fino que produz, apenas, Arábica com processamento "húmido". Com a sua robustez média e acidez acentuada, os provadores, frequentemente, descrevem um café da Costa Rica como tendo um equilíbrio perfeito. O café é cultivado, predominantemente, em pequenas explorações. Após serem colhidas, as cerejas são imediatamente transportadas para instalações de processamento de ponta, conhecidas como benefícios, onde começa a transformação por via húmida. Na Costa Rica deve-se ter uma atenção especial à qualidade do processamento e métodos de cultivo para que sejam compatíveis com um café de excelente qualidade (National Coffee Association, 2012).

1.6.4 – Angola

Embora o café Robusta não seja uma espécie associada a grande qualidade, é exatamente isso que distingue os melhores Robustas angolanos (Amboim e Ambriz) dos outros países. Os grãos são uniformes em tamanho e cor, bem processados (principalmente pelo método a seco), escolhidos e cuidadosamente classificados. São cultivados em cafezais nas planícies do norte, perto do delta do rio Congo (Azevedo, 2012).

Por volta de 1830 iniciaram-se as exportações de café de Angola, que foram crescendo ao longo do século XIX. No entanto, a superprodução de café no Brasil e a febre da cultura da borracha levaram a diminuir notavelmente o quantitativo das exportações, diminuindo consideravelmente em 1916 (Esteves e Oliveira, 1970).

Contrariamente à maioria dos países, Portugal importa uma maior percentagem de café Robusta, verificando-se uma tendência para diminuir e aproximar-se dos padrões europeus. O seu principal fornecedor tem sido Angola, outrora uma grande potência na produção de café. Atualmente ocorre a sua substituição progressiva por café Robusta do Brasil. Portugal, além de consumir internamente, exporta ainda café torrado, principalmente para Espanha e Reino Unido.

Em termos químicos, enquanto os cafés Arábica variam pouco com a origem geográfica, o mesmo não acontece com os cafés Robusta, que são menos consistentes, encontrando-se os cafés de

Angola numa posição única. Provavelmente devido a fatores genéticos, os Robustas angolanos apresentam perfis distintos.

Contudo, embora Angola seja também um importante fornecedor de café de Portugal, a nível mundial a sua produção é hoje pouco significativa (Casal, 2004).

1.7 – A química do café verde

O sabor e aroma agradáveis do café devem-se a um número muito elevado de compostos que fazem parte da sua constituição, isto é, da composição dos grãos de café. No entanto, os compostos existentes nos grãos de café verde diferem daqueles presentes nos grãos de café após a torrefação.

O café verde tem na sua composição glícidos, proteínas, lípidos e minerais, à semelhança dos demais produtos de origem vegetal. Os componentes que efetivamente o caracterizam são, maioritariamente, a cafeína, os ácidos clorogénicos e a trigonelina.

As duas espécies do género *Coffea* referidas ao longo do texto diferem em numerosos aspetos da sua composição. Como todas as substâncias naturais, a sua composição química sofre variações, as quais poderão ser devidas ao processamento e/ou armazenamento. A Tabela 1.2 resume a composição média, em termos muito gerais, destas duas espécies.

Tabela 1.2 - Composição média do café verde (% matéria seca).*

Constituinte	Arábica	Robusta
Cafeína	1,2	2,2
Trigonelina	1,0	0,7
Proteína	11,0	11,0
Glícidos	53,1	54,4
Ácidos		
Clorogénicos totais	6,5	10,0
Alifáticos	1,0	1,0
Quínico	0,4	0,4
Lípidos totais	16,0	10,0
Minerais	4,2	4,4
Compostos orgânicos voláteis	< 0,1	< 0,1

*Adaptado de Casal (2004).

No entanto, durante o processo de torrefação, que é essencial para desenvolver as propriedades sensoriais típicas do café, os grãos passam por profundas alterações na composição química, o que se deve, principalmente, às reações de *Maillard* e à geração de compostos orgânicos resultantes da torra. As principais alterações que ocorrem ao nível da composição são a redução de compostos fenólicos, assim como a formação de cor castanha e polímeros solúveis em água denominados melanoidinas, embora haja também uma diminuição no teor de proteínas e aminoácidos, entre outros compostos (Parras *et al.*, 2007).

Tradicionalmente, o café tem sido consumido em todo o mundo pelas suas características únicas, bem como pelas suas propriedades estimulantes devido ao teor de cafeína. O café fresco tem

atividade antioxidante muito forte devido à presença de compostos fenólicos e melanoidinas. Dependendo da intensidade do processo de torrefação, a influência de um ou outro grupo de compostos na atividade antioxidante global pode variar. Enquanto os compostos fenólicos são mais importantes nas condições de torrefação mais suaves, um tratamento mais intenso diminui a concentração destes compostos e aumenta os produtos das reações de *Maillard* (Gómez-Ruiz *et al.*, 2008).

Entre os componentes mais relevantes do café verde destacam-se os alcaloides (cafeína e trigonelina), os compostos fenólicos (ácidos clorogênicos) e, embora com menor importância, os ácidos hidroxicinâmicos, estando os mesmos relacionados com a qualidade do café.

1.7.1 – Cafeína

A cafeína (Figura 1.7) - 1,3,7-N-trimetilxantina - é produzida naturalmente por diversas plantas, incluindo grãos de café, guaraná, erva-mate, grãos de cacau e chá. Para as plantas, a cafeína atua como um pesticida natural, impedindo ou paralisando os insetos de se alimentarem das mesmas. A molécula foi primeiramente isolada pelo químico alemão Friedrich Ferdinand Runge em 1819 (About.com Chemistry, 2012).

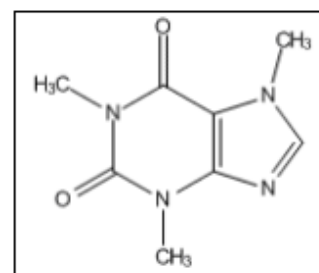


Figura 1.7 - Estrutura química da cafeína (Merck Index, 2012).

Trata-se de um alcaloide derivado da purina, um metabolito secundário presente em diferentes concentrações no café e um dos principais compostos azotados de baixo peso molecular no cafeeiro (Koshiro *et al.*, 2006). A cafeína é um composto fisiologicamente ativo e a exposição humana à mesma depois de se beber uma chávena de café é um tema de muito interesse. O seu conteúdo varia com o tipo de grão, espécie e variedade, assim como do processo de torrefação, embora apenas uma pequena percentagem do composto desapareça durante a torra. O café Arábica pode ter 36 - 112 mg de cafeína por 100 mL de café, já o Robusta pode variar entre 56 - 203 mg de cafeína por 100 mL de café. As concentrações de cafeína podem apresentar uma variação muito ampla: o mesmo tipo de grão de café produzido da mesma maneira pode conter níveis de cafeína que variam de 130 a 282 mg por 240 mL de café (Frost-Meyer e Logomarsino, 2012).

Na planta do café a cafeína está presente em todas as partes que constituem a mesma e que se encontram acima do solo. Os efeitos ecológicos do alcaloide como uma defesa química intrínseca contra herbívoros, moluscos, insetos, fungos ou bactérias têm sido muito discutidos, sendo difíceis de obter resultados experimentais claros (Oestreich-Janzen, 2010).

A biossíntese da cafeína ocorre nas folhas e no pericarpo, a parte externa do fruto, embora nas primeiras o teor seja baixo. Nos tecidos do pericarpo, a luz estimula fortemente a etapa de metilação da síntese de cafeína. Quando a semente dentro do fruto começa a crescer, o alcaloide é translocado através das membranas e acumula-se no endosperma. Aqui, a concentração final é alcançada 8 meses após a floração (Oestreich-Janzen, 2010).

Enquanto aprecia o café, o consumidor pode beneficiar do efeito estimulante da cafeína. Após o consumo da bebida, ela é rapidamente e completamente absorvida a partir do trato gastrointestinal. Num período de 1 hora é uniformemente distribuída no interior do corpo, sendo os níveis plasmáticos máximos obtidos 30 a 60 minutos após a ingestão. Durante a circulação, a cafeína é metabolizada no fígado através da desmetilação sucessiva e degradação oxidativa do ácido úrico. Os produtos de degradação são excretados através dos rins, sendo cerca de 5% da cafeína excretada inalterada (Oestreich-Janzen, 2010).

Uma dose considerada normal deste alcaloide para um adulto é, geralmente, considerada 100 mg a qual é, aproximadamente, a quantidade encontrada numa chávena de café. No entanto, mais de metade dos adultos americanos consome uma dose superior a 300 mg de cafeína todos os dias, o que a torna a droga mais popular da América. A cafeína é frequentemente consumida no café, refrigerantes, chocolate e chá, embora também esteja disponível sem receita como um estimulante. Além de ser considerada um agente aromatizante, está incluída em muitos medicamentos sem receita.

Acredita-se que este composto fisiologicamente ativo bloqueia os recetores de adenosina no cérebro noutros órgãos. Este efeito conduz à redução da capacidade da atividade celular e as células nervosas estimuladas libertam a adrenalina, que aumenta a frequência cardíaca, pressão arterial e fluxo sanguíneo nos músculos, diminuindo o fluxo sanguíneo para a pele e órgãos, fazendo com que o fígado liberte glicose. Acresce ainda que a cafeína também aumenta os níveis do neurotransmissor dopamina (About.com Chemistry, 2012).

1.7.2 – Trigonelina

A trigonelina (Figura 1.8) - ácido 1-N-metilnicotínico - é um alcaloide que deriva da piridina formado a partir do ácido nicotínico e da N-metiltransferase (trigonelina sintase), conhecido por contribuir indiretamente para a formação de compostos de aroma desejáveis e indesejáveis durante a torra. Juntamente com a cafeína, a trigonelina é um dos principais compostos azotados de baixo peso molecular em plantas de café (Koshiro *et al.*, 2006). O conteúdo da mesma também tem sido correlacionado com a boa qualidade da bebida (Duarte *et al.*, 2010).

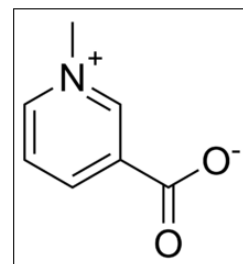


Figura 1.8 - Estrutura química da trigonelina (Merck Index, 2012).

A importância deste composto no café está relacionada com o aspeto nutricional, pois durante o processo de torrefação parte dele transforma-se em vitamina B3. Além disto, desempenha um papel importante no desenvolvimento de compostos de sabor durante a torrefação. Ao contrário da cafeína, que sobrevive à torra, a trigonelina decompõe-se a uma temperatura de, aproximadamente, 160°C. Com esta temperatura, cerca de 60% da trigonelina inicial degrada-se, levando à formação de dióxido de carbono, água e ao desenvolvimento de uma classe grande de compostos aromáticos, chamadas piridinas, as quais são responsáveis pela produção de aromas doce/caramelo/terra, os quais estão presentes no café (Black River Roasters, 2011).

O teor deste alcaloide em sementes de cafeeiros varia sensivelmente entre as diferentes espécies do género *Coffea*. No entanto, entre as variedades de *C. canephora* avaliadas, as diferenças na concentração do mesmo são bastante reduzidas, sugerindo não ser bom parâmetro de discriminação entre variedades desta espécie (Aguilar *et al.*, 2005).

Entre os precursores de aroma conhecidos, a sacarose e a trigonelina originam, após a torra, produtos com sabor apreciado, como pirazina e furanos. O maior teor de sacarose e trigonelina nos grãos de café verde Arábica poderá explicar, parcialmente, a sua melhor qualidade comparativamente com o café Robusta (Campa *et al.*, 2004).

A trigonelina tem, recentemente, evidenciado que reduz a cárie dentária porque impede o *Streptococcal mutans* de aderir ao esmalte dos dentes (Coffee Chemistry, 2011).

1.7.3 – Ácidos clorogénicos

Os compostos fenólicos são constituintes omnipresentes de plantas superiores encontradas numa ampla gama de alimentos de origem vegetal frequentemente consumidos, tais como frutas, legumes, cereais, leguminosas e bebidas de origem vegetal, como o café, chá e vinho. Estes compostos são metabolitos secundários de plantas geralmente envolvidas na adaptação a condições de *stress* ambiental, tais como a defesa contra a radiação ultravioleta ou agressão por agentes patogénicos. Vários milhares de compostos fenólicos têm sido descritos em alimentos de origem vegetal e podem ser agrupados em diferentes classes de acordo com a sua estrutura química básica e em diferentes subclasses, obedecendo a substituições específicas na estrutura básica, tal como a associação com glícidos. A maioria destes compostos tem recebido uma atenção considerável como fatores potencialmente protetores contra doenças humanas degenerativas crónicas (cataratas, degeneração macular, diabetes *mellitus* e doenças neurodegenerativas), cancro e doença cardiovascular (Farah e Donangelo, 2006).

Enquanto os taninos condensados são os principais compostos fenólicos existentes na polpa do café, na semente, os compostos fenólicos estão presentes, predominantemente, como uma família de ésteres formados entre certos ácidos hidroxycinâmicos e ácido quínico, coletivamente conhecidos como ácidos clorogénicos (CGA) (Farah e Donangelo, 2006).

Descobertos em 1932, os CGA (Figura 1.9) correspondem à maior família de compostos fenólicos presentes em percentagens diferentes em vários tipos de café e são conhecidos por terem uma marcada influência na determinação da qualidade do mesmo, sendo responsáveis pela adstringência, acidez, amargor e pigmentação do café, desempenhando portanto um papel importante na formação do seu sabor (Duarte *et al.*, 2010). Os CGA e os compostos relacionados são os principais componentes da fração fenólica dos grãos de café verde, alcançando teores de até 14%, em peso seco (Farah e Donangelo, 2006). A concentração destes ácidos varia com a duração e intensidade do

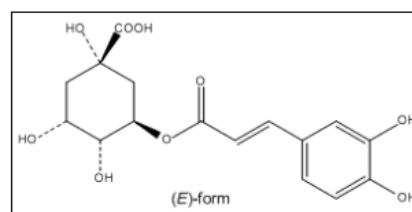


Figura 1.9 - Estrutura química do ácido clorogénico (Merck Index, 2012).

processo de torrefação, sendo que os cafés levemente torrados tendem a ter maior quantidade de ácido cafeico e CGA. A mistura submetida a um nível de torrefação mais elevado é aquela onde menos CGA estão presentes, sendo o teor dos mesmos, tipicamente, 10% menos concentrado nas amostras mais torradas. Esta degradação térmica dos ácidos clorogénicos durante a torrefação conduz à síntese de substâncias fenólicas que contribuem para o amargor e compostos aromáticos como os fenóis, que são indesejáveis para a qualidade da bebida (Frost-Meyer e Logomarsino, 2012).

No entanto, durante o processamento do café, os CGA podem ser parcialmente isomerizados, hidrolisados ou degradados em compostos de baixo peso molecular. As altas temperaturas observadas no processo de torrefação induzem também a síntese de lactonas e a polimerização dos CGA com outros componentes do café para formar melanoidinas. Estes compostos apresentam propriedades benéficas para a saúde, não só devido à sua potente atividade antioxidante, mas também como agentes hepatoprotetores, hipoglicemiantes e antivirais. Os principais grupos de CGA encontrados nos grãos de café verde incluem os ácidos cafeoilquínicos (CQA), dicafeoilquínicos (diCQA), feruloilquínicos (FQA), *p*-cumaroilquínicos (*p*-CoQA) e ésteres mistos do ácido cafeico e ferúlico com ácido quínico com, pelo menos, três isómeros por grupo (Farah e Donangelo, 2006).

O teor total de CGA nos grãos de café verde pode variar de acordo com a genética – espécie e cultivar – o grau de maturação dos grãos na colheita, método de colheita, condições de processamento pós-colheita (lavagem, secagem, armazenamento), parâmetros climáticos (chuva, temperatura), fatores ambientais (solo, altitude, exposição solar) e práticas agrícolas (sombra, poda, fertilização). Portanto, porque estes fatores podem diferir de uma região para a outra, os compostos fenólicos são considerados indicadores geográficos fiáveis (Alonso-Salces *et al.*, 2009).

O café tem, de longe, a maior concentração de ácidos clorogénicos de qualquer espécie no reino vegetal, estando presente em 6-7% no café Arábica e até 10% no café Robusta. Isto vem provar que níveis mais baixos de CGA também podem explicar a superioridade de *C. arabica* na qualidade da bebida quando comparada com *C. canephora*. A grande diferença no conteúdo de CGA destas duas espécies foi considerada um dos fatores responsáveis pelas diferenças de sabor entre as mesmas (Farah e Donangelo, 2006).

1.7.4 – Ácidos hidroxicinâmicos

Os ácidos fenólicos, especialmente os derivados do ácido hidroxicinâmico estão amplamente distribuídos em plantas e presentes em quantidades consideráveis nas frutas, legumes e bebidas da dieta humana. A absorção diária de ácido cafeico, um derivado do ácido hidroxicinâmico, estimou-se ser de 206 mg em indivíduos que bebem café. Estes compostos têm chamado a atenção devido às suas várias atividades biológicas e farmacológicas, incluindo atividades antioxidantes (Cheng *et al.*, 2007). Eles encontram-se na sua forma livre ou associados a outros componentes, como o ácido quínico ou polissacarídeos (Jiang e Peterson, 2010).

Em geral, os compostos fenólicos nativos em alimentos à base de plantas têm sido considerados por influenciarem negativamente a seleção de alimentos devido à transmissão negativa de atributos de sabor amargo aos mesmos. Por exemplo, nos grãos de centeio os compostos fenólicos nativos de alimentos, ou seja, os ácidos hidroxicinâmicos (HCA) consideram-se também transmissores de atributos de sabor amargo negativos. A origem da moagem de trigo em farinha branca mais refinada pode, por exemplo, estar relacionada com uma melhoria na palatabilidade de alimentos de trigo refinado, presumivelmente devido à remoção do farelo ou HCA (Jiang e Peterson, 2010).

A contribuição dos ácidos hidroxicinâmicos para as propriedades de sabor dos alimentos é multifacetada e está relacionada com a química e o destino destes compostos fenólicos durante o processamento térmico (Jiang e Peterson, 2010).

1.8 – Impacte do café na saúde

A prevenção das doenças cardiovasculares corresponde a uma parte essencial dos cuidados de saúde, sendo as duas maneiras principais para a prevenção das mesmas a mudança no estilo de vida e a medicação. A primeira, em particular, pode ter um impacte importante, impedindo a incidência de aterosclerose, trombose arterial e doença isquémica. A atividade física regular combinada com uma dieta rica em frutas, legumes, glícidos complexos, gordura monoinsaturada e peixe, mas pobre em sal, gordura saturada e açúcares simples, bem como o consumo de álcool regular a moderado desempenha um papel importante na redução do desenvolvimento de aterosclerose e outras doenças degenerativas crónicas (Castelnuovo *et al.*, 2012).

Pesquisas relativamente recentes sugerem que beber quantidades moderadas de café (de duas até quatro chávenas por dia) fornece uma ampla gama de benefícios para a saúde, tais como a diminuição do risco do cancro do cólon, cálculos biliares, cirrose do fígado e doença de *Parkinson* (Grembecka *et al.*, 2007).

A dieta mediterrânica tradicional é caracterizada pela elevada ingestão de alimentos ricos em polifenóis e flavonoides. A literatura demonstra, claramente, que o cumprimento da dieta mediterrânica está associado a uma redução significativa do total das mortes por cancro e pela doença arterial coronariana (DAC). Mecanismos de ação da dieta do Mediterrâneo dizem respeito aos efeitos antitrombóticos, antiaterogénicos e antioxidantes. No entanto, para além dos tradicionais componentes dietéticos mediterrânicos, outros alimentos ricos em polifenóis (flavonoides) e que são consumidos por todo o mundo, como o cacau, café e chá têm sido associados a um perfil de risco reduzido para a ocorrência de DAC (Castelnuovo *et al.*, 2012).

Para outros difundidos hábitos de consumo, tais como os de álcool, a moderação é a palavra-chave. Na realidade, o café, chá e chocolate parecem exercer efeitos favoráveis no perfil de risco cardiovascular quando o consumo é regular e moderado, no entanto, os resultados saudáveis desaparecem quando o consumo se torna exagerado.

Um estudo publicado recentemente (Maio, 2012) no *New England Journal of Medicine* revelou uma relação inversa entre o consumo de café e o risco de mortalidade. Comprovou-se que os homens que bebiam cinco ou mais chávenas de café diariamente apresentavam um risco de mortalidade 12% inferior, enquanto as mulheres apresentavam um risco de mortalidade 16% menor.

Foi também realizado um estudo em que participaram mais de 400.000 pessoas, 229.000 homens e 173.000 mulheres entre os 50 e os 71 anos de idade. O mesmo permitiu verificar que níveis mais baixos de consumo também reduziram o risco de mortalidade entre os indivíduos, comparando com aqueles que não bebiam café. Para os homens o risco foi diminuído do seguinte modo: uma chávena – 6%; duas a três chávenas – 10% e seis ou mais chávenas – 10%. Para as mulheres, os números correspondentes foram: 5%, 13% e 15%, respetivamente (National Coffee Association, 2012).

1.8.1 – Café vs pressão arterial

Ensaio realizado sobre os efeitos do café ou cafeína na pressão arterial foram publicados, onde se concluiu que a ingestão regular de café aumenta ligeiramente a pressão arterial sistólica e diastólica. Curiosamente, investigadores mostraram que o aumento da mesma era superior em estudos realizados sobre a cafeína quando comparados com estudos sobre o consumo de café, o que sugeriu que outros compostos do café poderiam contrabalançar, potencialmente, o efeito da cafeína.

Num estudo de saúde realizado a cerca de 155.000 mulheres, o consumo de café não foi associado à incidência de hipertensão. No entanto, num outro estudo efetuado à população holandesa, a abstenção da ingestão de café contribuiu para um risco menor de hipertensão comparativamente com indivíduos em que a ingestão do mesmo ultrapassou o intervalo entre zero a três chávenas de café por dia. Apenas nas mulheres, o consumo superior a seis chávenas por dia foi, paradoxalmente, associado a um menor risco de hipertensão (Rixsen *et al.*, 2009).

1.8.2 – Café vs diabetes mellitus tipo 2

Em contraste com o efeito prejudicial que o café parece ter nos níveis de colesterol, foi demonstrado em 2002, por van Dam e Feskens, que o consumo de café também pode ter efeitos benéficos a nível cardiovascular (Rixsen *et al.*, 2009).

O maior consumo de café foi consistentemente associado a uma baixa prevalência de hiperglicemia e estudos mais recentes confirmaram este efeito benéfico. Curiosamente, nesses estudos o consumo de café descafeinado protegeu de forma semelhante o desenvolvimento da diabetes, quando comparado com o café com cafeína, o que sugere que a mesma não é responsável por este efeito.

Em conclusão, o aumento da ingestão diária de café com cafeína ou descafeinado é consistentemente associado a uma incidência reduzida da diabetes *mellitus* tipo 2. O café tem demonstrado ser dos principais contribuintes da capacidade antioxidante total da dieta que poderia,

potencialmente, reduzir o risco para a diabetes. Além disso, os ácidos clorogénicos, um dos componentes com capacidade antioxidante, têm sido sugeridos como inibidores da absorção de glicose intestinal nos seres humanos (Riksen *et al.*, 2009).

1.8.3 – Café vs potencial antioxidante

O processo respiratório assim como diversas reações oxidativas, que ocorrem nas células aeróbias, levam à formação de radicais livres, os quais são responsáveis por danos no organismo e contribuem para o aparecimento de muitas doenças, tais como inflamações, tumores malignos, doença de Alzheimer e doenças cardiovasculares. Para além disto, aceleram o processo de envelhecimento (Silva *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, uma atenção crescente tem sido dedicada ao papel da dieta na saúde humana. Vários estudos epidemiológicos indicaram que uma grande ingestão de produtos vegetais está associada à redução no risco de uma variedade de doenças crónicas como a aterosclerose e o cancro. Estes efeitos têm sido particularmente atribuídos aos compostos que possuem atividade antioxidante. Os principais antioxidantes presentes nos vegetais são as vitaminas C e E, os carotenoides e os compostos fenólicos, especialmente os flavonoides, que se encontram no café. Estes absorvem radicais livres e inibem a cadeia de iniciação ou interrompem a cadeia de propagação das reações oxidativas promovidas pelos radicais. Além da ingestão de frutas e vegetais, recomendados como fontes de compostos antioxidantes, acredita-se que a suplementação da dieta com ervas, contendo elevadas concentrações de compostos capazes de desativar radicais livres, tenha também efeitos benéficos (Silva *et al.*, 2010).

Os radicais livres e outras espécies reativas de oxigénio e azoto (ERO e ERA), derivados do metabolismo normal ou de origem externa, podem danificar vários tipos de macromoléculas celulares tais como os lípidos, proteínas e DNA, podendo causar as doenças anteriormente referidas. Os compostos antioxidantes protegem os sistemas biológicos contra os efeitos potencialmente danosos das ERO e ERA a diversos alvos celulares. Entre os compostos vegetais com atividade antioxidante, destacam-se os fenóis. A principal classe de compostos fenólicos é representada pelos ácidos hidroxicinâmicos, encontrados em quase todas as plantas, sendo o principal representante o ácido cafeico, que ocorre, em muitos alimentos, esterificado ao ácido quínico, sendo chamado de ácido clorogénico. O café, uma das bebidas mais consumidas, é a principal fonte de ácidos clorogénicos da dieta humana. Assim, a atividade antioxidante da bebida pode ser determinada pela contribuição de substâncias antioxidantes de ocorrência natural e induzida pela torrefação e processamento do café. No entanto, a torra pode levar à perda de polifenóis devido à degradação térmica progressiva, embora este efeito possa ser minimizado pela formação de produtos antioxidantes resultantes da reação de *Maillard* (Santos *et al.*, 2007).

A atividade antioxidante dos ácidos fenólicos e seus derivados depende do número e posição dos grupos hidroxilo ligados ao anel aromático, do sítio de ligação, da posição mútua de grupos

hidroxilo no anel aromático e do tipo de substituintes. Existem dois grupos principais de ácidos fenólicos: ácidos hidroxibenzoicos e ácidos hidroxicinâmicos. No entanto, os segundos têm revelado ter uma atividade antioxidante significativamente maior do que os primeiros. A presença do grupo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ em ácidos cinâmicos garante maior capacidade antioxidante do que o grupo COOH no ácido benzoico (Gulçin, 2012).

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Introdução

A realização da dissertação foi efetuada com amostras de café fornecidas pela empresa Nova Delta situada em Campo Maior. Duas das amostras correspondiam a café Robusta e outras duas a café Arábica, no entanto, provinham de áreas geográficas diferentes, sendo as primeiras provenientes do Vietname e Angola, já as segundas tiveram origem no Brasil e Costa Rica.

A realização deste estudo foi efetuada nas instalações do Instituto de Investigação Científica Tropical (IICT), em Oeiras.

2.2 – Material

A identificação das amostras foi efetuada da seguinte forma: amostra nº1 AB (*Coffea arabica*, Brasil), amostra nº2 ACR (*Coffea arabica*, Costa Rica), amostra nº3 RV (*Coffea canephora* var. Robusta, Vietname) e amostra nº4 RA (*Coffea canephora* var. Robusta, Angola).

As amostras encontravam-se dentro de uma caixa de cartão e cada uma delas estava dentro de sacos de plástico, os quais estavam hermeticamente fechados para evitar que as propriedades do café fossem alteradas. As amostras consideraram-se representativas de cada lote pelo facto de serem fornecidas pela Delta. Na figura 2.1 estão presentes as amostras de café na forma de grãos.

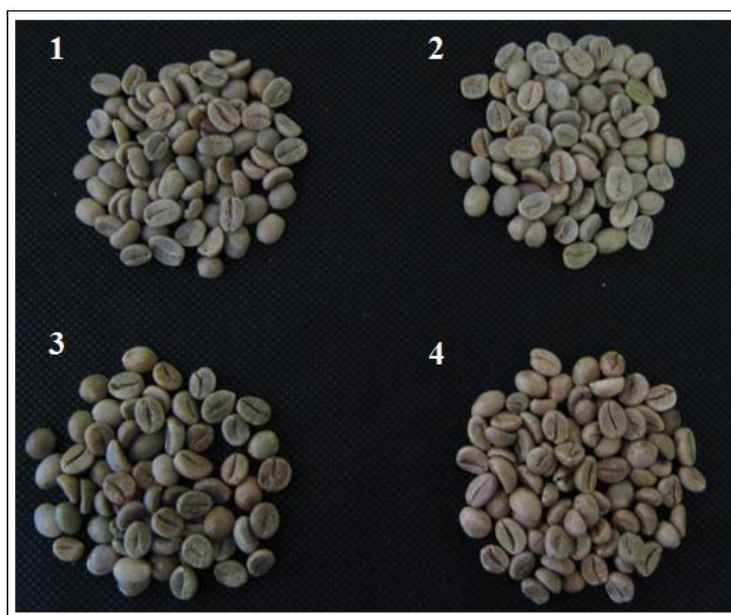


Figura 2.1 - Grãos de café verde provenientes de diferentes origens geográficas (1 – *Coffea arabica* do Brasil, 2 – *Coffea arabica* da Costa Rica, 3 – *Coffea canephora* do Vietname e 4 – *Coffea canephora* de Angola).

2.3 – Métodos

2.3.1 – Análises físicas

As análises físicas consistiram na realização de algumas análises ao grão com o objetivo de conhecer um pouco melhor cada uma das amostras em estudo. À exceção do ponto 2.3.1.5, todas as análises físicas foram realizadas utilizando grãos de café verde sem defeitos.

2.3.1.1 – Exame olfativo e visual

Este exame foi realizado de acordo com a norma NP-1795 (1989), a qual é equivalente à ISO-4149 (1980), no que se refere ao exame olfativo e visual.

Uma vez que as amostras apresentavam bastante heterogeneidade entre si realizou-se um exame visual que teve como princípios os adotados pela norma citada anteriormente.

Desta forma, espalhou-se a amostra sobre uma superfície lisa e uniforme de cor preta e, em seguida, examinou-se à luz difusa do dia. Os resultados deste exame devem fornecer informação sobre a origem botânica e o tipo de café, de acordo com o processo de preparação (conforme a norma NP-1535, 1977), assim como a cor dominante e sua uniformidade. A cor dominante classifica-se do seguinte modo: azulada, esverdeada, esbranquiçada, amarelada e acastanhada.

Relativamente ao exame olfativo, abriu-se o recipiente que continha cada uma das amostras e inalou-se fortemente, aproximando-as o mais possível do nariz. O resultado foi classificado de acordo com o cheiro do café verde como “normal”, se não for detetado nenhum cheiro desagradável e/ou estranho ao café, e “anormal”, se for detetado algum cheiro desagradável.

2.3.1.2 – Massa dos grãos

Para a obtenção da massa dos grãos recorreu-se ao procedimento descrito por Esteves e Oliveira (1970), sendo retirados da amostra, depois de homogeneizada, 100 grãos de café sem defeito, fazendo-se depois a respetiva pesagem.

Esta análise foi realizada tendo em conta a massa de 1000 grãos de café. Para tal, obteve-se a massa correspondente a 100 grãos e depois extrapolou-se este valor. O ensaio foi realizado em triplicado, por amostra, e sem repetição dos grãos selecionados.

2.3.1.3 – Massa volúmica aparente

A determinação da massa volúmica aparente foi realizada recorrendo-se à norma NP-2285 (1991), com as necessárias adaptações.

Pesou-se um recipiente (uma proveta, neste caso), de volume conhecido, com a aproximação de 0,1g. Depois verteu-se a amostra para dentro da mesma, deixando escoar livremente em quantidade superior à necessária para encher o recipiente. Seguidamente, com uma espátula rasou-se de uma só

vez o excesso de grãos de café seco, evitando-se choques e vibrações. Por fim, retiraram-se os grãos do recipiente e pesaram-se rapidamente, com a aproximação de 0,1g. O resultado foi apresentado em g cm⁻³.

O ensaio foi realizado em triplicado, por amostra, e sem repetição dos grãos selecionados.

2.3.1.4 – Determinação de defeitos

Para a determinação de defeitos foi utilizada a norma NP-1521 (1985), que é equivalente à norma ISO-4149 (1980), no que respeita à determinação de corpos estranhos e defeitos.

Foi utilizada uma amostra de 500 ± 3g, a qual foi espalhada de modo semelhante àquele utilizado para a realização do exame visual. Os grãos foram separados de acordo com os defeitos que lhe eram atribuídos, de acordo com a norma NP-1535 (1977). Os resultados foram apresentados em percentagem de massa para cada um dos defeitos encontrados.

A Resolução nº 407/02 considera que, para ser exportável, o café Arábica não pode apresentar mais de 86 defeitos, e o Robusta mais de 150, por cada 300g de café verde (Bicho, 2004). Deste modo, efetuou-se uma extrapolação para o número de defeitos que uma amostra de 500g pode ter para posterior análise dos resultados.

2.3.1.5 – Relação percentual entre grão chato, moca e concha

Uma vez que as amostras apresentavam heterogeneidade, resolveu fazer-se uma análise quanto à presença de grãos do tipo chato, concha e moca para caracterizar as mesmas. Como tal, pesaram-se 30 ± 6g e retiraram-se os grãos defeituosos. Em seguida, efetuou-se a separação dos três tipos de grão, procedendo-se depois à respetiva pesagem. O resultado foi realizado em triplicado, por amostra, e sem repetição dos grãos selecionados, sendo apresentado em percentagem de massa.

2.3.1.6 – Análise granulométrica – crivagem manual

A análise granulométrica foi realizada recorrendo-se à norma I-1636 (1981), que é equivalente à norma ISO-4150 (1991).

Para efetuar esta análise recorreu-se a um jogo de crivos, utilizando-se os de furos redondos por ordem decrescente de diâmetro nominal dos mesmos - crivos nº 20 (8 mm), 19 (7,5 mm), 18 (7,1 mm), 17 (6,7 mm), 16 (6,3 mm), 15 (6 mm), 14 (5,6 mm), 13 (5 mm) e 12 (4,75 mm). O ensaio foi, mais uma vez, realizado em triplicado e sem repetição dos grãos selecionados.

Retiraram-se 100g de grãos de café verde de cada uma das amostras e lançaram-se para o crivo superior, colocando-se depois a tampa; agitou-se suavemente à mão, durante 3 minutos, efetuando um movimento vertical alternado com um ligeiro movimento basculante; no final da operação deu-se uma pequena pancada seca para fazer passar o grão que estava prestes a cair. O grão preso nos furos de determinado crivo considerou-se como retido por esse crivo. Por fim, pesou-se, com uma aproximação de 0,1g o grão retido em cada crivo, no recetáculo.

Se, na primeira operação de crivagem não tivessem sido escolhidos os crivos de menor abertura (nº 11, 12, 13, 14 ou 15) recolhia-se o grão que ficou retido no recetáculo e repetiam-se tantas vezes quantas necessárias as operações descritas anteriormente, usando igualmente 3 ou 4 crivos, até que fossem utilizados os crivos de menor abertura ou até que não passasse nenhum grão através de um dos crivos de menor abertura.

2.3.1.7 – Determinação do teor de água dos grãos

Esta determinação foi realizada atendendo à norma NP-1075 (1975). Os ensaios foram realizados em duplicado, sem repetição dos dados seleccionados.

Após a secagem de uma cápsula metálica durante 1h a $130 \pm 2^\circ\text{C}$ e arrefecimento da mesma pesou-se, com aproximação de 0,001g, uma toma para análise da ordem de 5g de amostra, de maneira a que todos os grãos que constituem a mesma se distribuíssem por uma camada única. Em seguida, colocou-se a cápsula destapada, bem como a respetiva tampa na estufa a $130 \pm 2^\circ\text{C}$ durante $6\text{h} \pm 15$ minutos. Finalizado este tempo, retirou-se a cápsula da estufa, tapou-se com a respetiva tampa e deixou-se arrefecer no exsiccador, efetuando-se em seguida a pesagem da mesma. Deixou-se depois no exsiccador durante, pelo menos, 15 horas. Em seguida, colocou-se novamente a cápsula na estufa nas condições descritas anteriormente durante $4\text{h} \pm 15$ minutos. Retirou-se a mesma da estufa, tapou-se com a tampa e deixou-se arrefecer no exsiccador. Por fim, efetuou-se uma nova pesagem. Os resultados foram apresentados em percentagem (arredondada às décimas).

A diferença entre as perdas de massa observadas após 6h e 10h de secagem deve, normalmente, ser inferior a 1,0g por 100g de amostra. Se tal não suceder, deve repetir-se o ensaio ou recorrer ao processo de referência (Norma NP-1076).

2.3.1.8 – Avaliação da cor

A cor dos grãos de café tem uma influência quase determinante na avaliação da sua aparência sendo, por isto, importante avaliá-la.

A avaliação da cor foi realizada tanto para o café verde em grão como para o café verde moído e, para tal, recorreu-se a um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-300 com Iluminante D_{65} , que é equivalente à luz do dia, e de um método denominado CIELab. Após a moenda, cada amostra foi guardada em cápsulas devidamente fechadas e colocadas num local fresco e seco para que as propriedades do café não sofressem alterações.

Quando uma cor é especificada em termos de valores tri estímulos significa que ela se encontra no espaço tridimensional. O CIE (Comissão Internacional de l'Eclairage), que é um grupo prestigiado relativamente à colorimetria, definiu as características deste sistema em 1931 quando determinou valores padrão que foram usados em todo o mundo para medir a cor (Leite, 1998).

O espaço de cor tridimensional CIELab representa, na totalidade, as cores visíveis ao olho humano. Ele separa a iluminação ambiente ou luminosidade (L^*) num eixo vertical, variando de 0

(preto) a 100 (branco) e a cromaticidade num eixo horizontal xy. A cromaticidade é representada por dois parâmetros, o a^* , que representa a componente de cor verde ($-a^*$) – vermelho ($+a^*$) e o b^* , que representa a componente azul ($-b^*$) – amarelo ($+b^*$). No entanto, a cromaticidade pode ser melhor representada e discutida em termos de coordenadas polares, as quais correspondem a croma (C^*) e ao ângulo de tonalidade (h°), que representam a saturação e a tonalidade, respetivamente (Mendonça *et al.*, 2009). Desta forma, as coordenadas x, y e z representam o L^* , a^* e b^* , sendo o motivo pelo qual o método de medição de cor se denomina CIELab. Usando este sistema, qualquer cor corresponde a um lugar no gráfico, exibido na Figura 2.2 (SpecialChem, 2012).

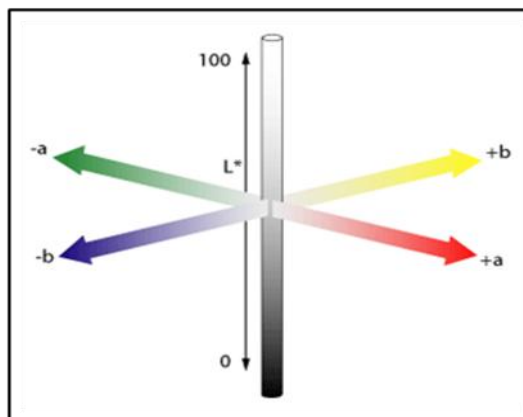


Figura 2.2 - Sistema de coordenadas CIELAB, onde: $-a^*$ = verde, $+a^*$ = vermelho, $-b^*$ = azul, $+b^*$ = amarelo, $L^* = 100$ representa o máximo de claridade e $L^* = 0$ representa a máxima escuridão (SpecialChem, 2012).

Para a determinação da saturação de cor (ou Croma) utilizou-se a equação $C^* = (a^2 + b^2)^{1/2}$ e para se encontrar o valor de h° recorreu-se a uma das equações seguintes: $h^\circ = (\arctang(b/a)/6,2832) \times 360$ (se $a > 0$ e $b \geq 0$), ou $h^\circ = 180 + (\arctang(b/a)/6,2832) \times 360$ (se $a < 0$ e $b \geq 0$ ou $b < 0$), ou $h^\circ = 360 + (\arctang(b/a)/6,2832) \times 360$ (se $a > 0$ e $b < 0$). Contudo, além dos dois últimos parâmetros, pode considerar-se ainda a diferença geral de cor, ΔE , a qual permite a comparação entre duas cores. A equação que possibilita determiná-la é $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ (Bicho, 2004).

O branco usado como padrão de calibração apresentava as seguintes coordenadas: $L^* = 97,27$, $a^* = -0,01$ e $b^* = 1,98$. Para a medição e obtenção dos dados, o colorímetro era colocado em contacto com a superfície da amostra devidamente homogeneizada. Fizeram-se ensaios em triplicado para que se diminuísse a hipótese de erro nos resultados obtidos. Para processar os dados recorreu-se a um programa denominado Chroma Magic.

2.4 – Análises químicas ao grão

2.4.1 – Cafeína / trigonelina

O método utilizado para a determinação do teor em cafeína e trigonelina baseou-se na norma ISO 10095 (1992).

Pesou-se $1\text{g} \pm 0,1\text{ mg}$ de café verde moído, adicionaram-se $4,5 \pm 0,5\text{g}$ de óxido de magnésio e 100 mL de água. Pesou-se esta mistura, que foi colocada num banho de água, a $90 \pm 1^\circ\text{C}$, com agitação contínua, durante 20 minutos. Após arrefecimento, pesou-se novamente para se verificar a conservação da massa. Seguiu-se então a filtração através de um filtro Whatman nº1, sem lavagem do resíduo sólido. Em seguida, transferiu-se uma alíquota de 2 mL para um balão volumétrico de 10 mL e levou-se à marca com água destilada. Por fim, homogeneizou-se a mistura para depois ser filtrada por um filtro 0,45 μm , ficando pronta para análise.

Utilizou-se um cromatógrafo Beckman Coulter, coluna Spherisorb ODS2 (Waters) com 5 μm de poro, 4,6 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento. A fase móvel tinha a seguinte constituição: tampão fosfato 0,02 M e acetonitrilo (9:1), sendo o fluxo utilizado de 1 mL min^{-1} . Relativamente à temperatura da coluna, foi mantida a 25°C e o comprimento de onda utilizado foi de 254 nm. Após estabilização do fluxo da fase móvel foram injetadas alíquotas de 20 μL do extrato de cafeína/trigonelina. Terminadas as injeções das amostras em estudo passou-se à injeção de igual volume de solução padrão de cafeína/trigonelina.

A quantificação deste alcaloide foi feita recorrendo a uma curva padrão obtida a partir de soluções de concentração variando entre 0,031 e 1 mg mL^{-1} .

2.4.2 – Ácidos clorogénicos

Para a quantificação dos ácidos clorogénicos no café verde, seguiu-se o método utilizado por Correia (1990).

Pesou-se $1\text{g} \pm 0,1\text{ mg}$ de café verde moído e adicionaram-se 10 mL de uma solução de metanol:água (40:60), procedendo-se depois a uma agitação mecânica durante 30 minutos. Em seguida, centrifugou-se a mistura durante 5 minutos a cerca de 25°C , a 10000 rpm. Terminado este período, o líquido sobrenadante foi decantado para um balão aferido de 100 mL. A extração foi então repetida mais três vezes para se garantir a completa remoção dos ácidos clorogénicos, e os extratos obtidos foram adicionados ao mesmo balão. Em seguida, esta mistura foi tratada com as soluções de Carrez I¹ e II² (1 mL de cada) para clarificação. O volume do balão foi completado com solução de metanol:água (40:60) e, após repouso durante 15 minutos, filtrou-se a mistura através de um filtro Whatman nº1, sendo retirada do filtrado uma alíquota de 10 mL, a qual foi novamente filtrada com um filtro de 0,45 μm antes da injeção no cromatógrafo.

A separação efetuou-se com o mesmo cromatógrafo e coluna utilizados para a cafeína/trigonelina.

A composição da fase móvel utilizada foi a seguinte: Solução tampão de citrato tripotássico 0,01 M (pH 2,5) – solvente A e metanol a 100% - solvente B. O fluxo utilizado foi de 1 mL min^{-1} e o programa do gradiente de eluição foi o apresentado na Tabela 2.1.

A deteção foi feita a 330 nm (com varrimento do espetro entre 200 e 400 nm), tendo-se injetado volumes de 20 μL de cada extrato.

Tabela 2.1 - Programa de gradiente de eluição para separação dos ácidos clorogénicos no café verde (Correia, 1990).

Tempo (minutos)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0	80	20
5	80	20
10	75	25
15	70	30
20	60	40
25	55	45
30	50	50
35	40	60
40	30	70
45	80	20

Dada a inexistência de mais padrões de ácidos clorogénicos, efetuou-se a isomerização do padrão existente. Posto isto, colocaram-se 100 mg do padrão (ácido 5-cafeoilquínico), obtido comercialmente, em 10 mL de água destilada e ajustou-se a pH 8, com uma solução de hidróxido de amónio (4 M). Em seguida, aqueceu-se durante 30 minutos, em banho de água fervente. Depois de arrefecida, procedeu-se ao acerto do pH para 2,5-3, com HCl 8 M. Depois filtrou-se a amostra que, por estar muito concentrada, foi necessária a sua diluição de 1:10 com água. Após filtração, efetuaram-se as respetivas injeções. Esta isomerização do 5-CQA permitiu identificar mais dois compostos que correspondem aos seus isómeros, o 3-CQA e o 4-CQA.

¹ – *Solução de Carrez I*: Solução aquosa de acetato de zinco di-hidratado (ZnCH_3COO)₂.2H₂O) e ácido acético glacial (10,95g + 1,5 ml, respetivamente, para 50 ml de solução).

² – *Solução de Carrez II*: Solução aquosa de hexacianoferrato II de potássio tri-hidratado ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.3H₂O) (5,3 g para 50 ml de solução).

A curva de calibração foi obtida a partir do 5-CQA, com concentrações variando entre 0,0156 e 0,5 mg mL⁻¹, no entanto, a quantificação foi feita assumindo as áreas dos picos como referencial e comparando-as com a do padrão 5-CQA. Para quantificar cada um dos isômeros, utilizou-se a equação de Trugo e Macrae (1984):

$$c = \frac{Fr \times \epsilon_1 \times Mr_2 \times A}{\epsilon_2 \times Mr_1}$$

Os símbolos da expressão anterior têm o seguinte significado:

c – Concentração do isômero a quantificar, em mg cm⁻³;

Fr – Fator de resposta do padrão 5-CQA, em mg cm⁻³ por unidade de área;

ε₁ – Coeficiente de absorção molar do padrão 5-CQA, em dm³ mol⁻¹ cm⁻¹;

ε₂ – Coeficiente de absorção molar do isômero a quantificar em dm³ mol⁻¹ cm⁻¹;

Mr₁ – Massa molar do ácido 5-CQA;

Mr₂ – Massa molar relativa do isômero em estudo (CQA = 354,1 g mol⁻¹);

A – Área do pico do isômero a quantificar.

Os coeficientes de absorção molar (ε) utilizados foram aqueles mencionados por Trugo e Macrae (1984), expressos em dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, que são os seguintes: 3-CQA – 18400, 4-CQA – 18000 e 5-CQA – 19500, para o comprimento de onda de 330 nm.

2.4.3 – Ácidos hidroxicinâmicos

A análise dos ácidos hidroxicinâmicos baseou-se, com as alterações necessárias, no método descrito por Andrade *et al.* (1997) e Casal *et al.* (1999).

Pesou-se 1 g de café verde moído, adicionaram-se 12 mL de solução de metanol:água (40:60) e submeteu-se esta mistura a uma agitação mecânica, durante 2h, na ausência de luz. O extrato foi então centrifugado, durante 30 minutos, a 5000 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi concentrado a pressão reduzida num rotavapor, a 40°C, até se atingir um volume final de cerca de 2 mL. Após este passo, a solução foi hidrolisada com 2 mL de NaOH (2 M) e submetida a agitação magnética, durante 4h, na ausência de luz. Passou-se então ao acerto do pH para 7 com HCl 8M. Os ácidos hidroxicinâmicos foram extraídos recorrendo-se a uma extração líquido-líquido com acetato de etilo (3 x 10 mL). Agitou-se magneticamente a solução durante 1 minuto e seguiu-se a centrifugação durante 5 minutos a 5000 rpm, com evaporação do acetato de etilo a pressão reduzida. Por último, o resíduo foi dissolvido em 7 mL de metanol, sendo depois filtrado e injetado na coluna do HPLC em alíquotas de 20 µL.

A identificação dos ácidos hidroxicinâmicos foi também efetuada através do cromatógrafo Beckman Coulter, coluna Spherisorb ODS2 (Waters) com 5 µm de poro, 4,6 mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. A fase móvel era constituída por uma solução A contendo água:ácido fórmico (19:1) e uma solução B contendo metanol a 100%. Aplicou-se um fluxo de 1 mL min⁻¹ à fase móvel e o gradiente utilizado foi o apresentado na Tabela 2.2.

O comprimento de onda utilizado foi de 320 nm e a quantificação foi feita para os ácidos cafeico, p-cumárico e ferúlico, por serem estes os padrões disponíveis, sendo esta a sequência apresentada nos cromatogramas. Assim sendo, injetaram-se alíquotas de 20 µL de cada extrato de café verde proveniente das amostras em estudo e das soluções padrão.

A quantificação dos ácidos hidroxicinâmicos foi feita recorrendo a curvas padrão obtidas a partir de soluções de ácido ferúlico, cafeico e p-cumárico com concentrações variando entre 0 a 0,4 mg mL⁻¹.

Tabela 2.2 - Programa de gradiente de eluição para separação dos ácidos hidroxicinâmicos no café verde (Andrade *et al.*, 1997, 1998; Casal *et al.*, 1999).

Tempo (minutos)	Solvente A (%)	Solvente B (%)
0	85	15
10	75	25
25	70	30
30	65	35
34	50	50
41	30	70
43	25	75
47	20	80
51	85	15

3 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 – Análises físicas ao grão

3.1.1 – Exame olfativo e visual

Os grãos de café verde são normalmente armazenados por alguns anos antes da torra e consumo, porque o sabor do café melhora com o armazenamento do grão verde durante, pelo menos, um ano, no entanto, os grãos de café deterioram-se quando o armazenamento dos mesmos é muito longo (Pokorný *et al.*, 1975). A taxa de deterioração depende do conteúdo de água livre no alimento (atividade da água, a_w), que por sua vez depende da humidade relativa da atmosfera e da temperatura, o que torna difícil de estimar o tempo ideal para armazenamento (Pokorný *et al.*, 1975). A atividade da água é um dos fatores intrínsecos dos alimentos e trata-se de uma medida qualitativa que permite avaliar a disponibilidade de água livre que é suscetível a diversas reações (físicas, químicas e biológicas), tornando-se a principal causa da deterioração dos produtos alimentares (Garcia, 2004).

As amostras de café verde fornecidas pela empresa Nova Delta foram entregues devidamente armazenadas, estando cada uma em sacos de plástico hermeticamente fechados, no interior de uma caixa de cartão, o que reflete boas condições de armazenamento. O exame olfativo realizado nas condições enunciadas em 2.3.1.1 é uma prova evidente deste facto, pois o resultado observado para cada uma das amostras foi satisfatório, apresentando as mesmas um cheiro característico de uma amostra de café verde, sem outro cheiro estranho associado (Tabela 3.1). Note-se que os grãos de café verde têm um aroma mínimo. De facto, o aroma característico do café só surge após a torra, desenvolvendo-se como consequência de reações complexas que ocorrem no grão. Com efeito, para que evolua um sabor único, os grãos de café verde são torrados de acordo com diferentes perfis de tempo e temperatura. O perfil de aroma do café torrado e moído está também relacionado com a origem e variedade dos grãos. Em geral, misturas com maior conteúdo de Arábica possuem notas aromáticas frutadas mais intensas, devido a compostos como os aldeídos, acetaldeído e propanal e um odor terroso causado pelas pirazinas. Já os grãos Robusta possuem um aroma “torrado” mais forte e “sulfúreo”, devido à presença de uma maior quantidade de compostos contendo enxofre (Wang, 2012).

Tabela 3.1 - Resultados do exame olfativo observados para as amostras de café verde em estudo.

Café verde	Cheiro
<i>C. arabica</i> Brasil	Normal
<i>C. arabica</i> Costa Rica	Normal
<i>C. canephora</i> Vietname	Normal
<i>C. canephora</i> Angola	Normal

Relativamente ao exame visual que é, tal como o exame olfativo, um forte indicador da qualidade do café, sendo muito importante num primeiro contacto do consumidor com o produto, os resultados também poderão ser vistos como satisfatórios, embora os cafés Arábica, face aos cafés Robusta, tenham revelado um aspeto mais satisfatório.

A classificação do café segundo a norma NP-1795 (1989) permitiu a obtenção dos resultados apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resultados observados relativamente ao exame visual realizado em cada uma das amostras de café verde em estudo.

Caraterísticas		Café verde			
		Brasil	Costa Rica	Vietname	Angola
Origem botânica		<i>C. arabica</i>	<i>C. arabica</i>	<i>C. canephora</i>	<i>C. canephora</i>
Tipo de café		Via húmida	Via húmida	Via húmida	Via húmida
Cor	Dominante	Verde-azulada	Verde-azulada	Esverdeado	Acastanhado
	Uniformidade	Uniforme	Uniforme	Não uniforme	Não uniforme
Pergaminho		Amarelado, Muito aderente	Amarelo e castanho, Muito aderente	Acastanhado, Muito aderente	Acastanhado, Muito aderente

A origem botânica de cada uma das amostras foi facilmente identificada, dada a forma das sementes de café, sendo os grãos de *C. arabica*, normalmente, ovais e convexos enquanto os grãos de *C. canephora* apresentam, uma forma arredondada (Tabela 1.1).

A separação dos frutos verdes das bagas de café é fundamental para a obtenção de uma bebida de melhor qualidade. Contudo, o processamento após a colheita dos frutos do cafeeiro também é extremamente importante, e sabe-se que o café pode ser processado segundo duas formas distintas: por via “seca” e por via “húmida”. Na primeira o fruto é seco na sua forma integral (com casca e mucilagem) sem se separarem os frutos verdes das cerejas, dando origem ao café em “coco”. Na segunda, a polpa dos grãos de café, que é constituída pelo exocarpo e mesocarpo, é removida de forma mecânica, mas o pergaminho permanece ligado aos grãos, sendo retirado na etapa que sucede, a qual se designa por “benefício”. O café resultante do processamento por via “húmida” denomina-se café “pergaminho” (Thomazini *et al.*, 2011).

O processamento pós-colheita de cada uma das amostras de café em estudo foi rapidamente identificado como sendo a via “húmida”, uma vez que os grãos apresentavam a forma característica dos grãos de café quando processados por este método, ou seja, grão com algum pergaminho aderente conhecido como café “pergaminho”. Segundo Saraiva *et al.* (2010), o método de processamento por via “húmida” resulta em cafés de melhor qualidade comparativamente com os cafés processados por via “seca” (Thomazini *et al.*, 2011), o que valoriza os cafés em estudo.

As caraterísticas que definem a qualidade dos grãos de café e determinam a sua aprovação podem ser agrupadas naquelas que dependem do aspeto físico dos mesmos, tais como uniformidade,

forma, tamanho e cor, assim como nas que se referem ao seu sabor e aroma. De entre os aspetos físicos apresentados pelos grãos, a cor tem maior importância que as demais características, uma vez que dela dependerá a rejeição ou aceitação do produto. Existem vários fatores que poderão ser responsáveis por modificações na cor dos grãos de café. Durante o período de armazenamento as condições psicrométricas do ambiente devem ser ideais por forma a não promover o ganho ou perda de água dos grãos de café, bem como, não favorecer a proliferação de fungos e perda de matéria seca (Silva, 2012). Como tal, fatores como temperatura, humidade relativa do ar, concentração de CO₂/O₂, luz, qualidade inicial do produto armazenado, teor de água, estado de maturação, tipo de armazenamento, entre outros, determinam o potencial de se preservar a qualidade do café durante o armazenamento (Thomazini *et al.*, 2011). Além disto, a cor dos grãos pode ser alterada pelo prolongamento do tempo de armazenamento, passando da tonalidade verde-azulada, característica da boa qualidade do café, à coloração castanha clara e esbranquiçada, fenómeno conhecido como “branqueamento” (Júnior e Corrêa, 2003). Neste enquadramento verificou-se que a cor apresentada pelas diferentes amostras foi, maioritariamente, a verde/esverdeada, no entanto, os cafés Arábica apresentavam uma tonalidade mais uniforme e mais clara comparativamente com os cafés Robusta. Dentro desta última espécie, os grãos de café verde provenientes de Angola distinguiam-se nitidamente dos grãos de café verde oriundos do Vietname pela sua coloração acastanhada, a qual poderá estar relacionada com a durabilidade do período de armazenamento do mesmo, sendo reflexo da qualidade inferior do café Robusta de Angola comparativamente com os restantes.

3.1.2 – Massa dos grãos

Na análise realizada de acordo com Esteves e Santos Oliveira (1970), os resultados obtidos relativamente à massa de 1000 grãos apresentam-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos para a massa de 1000 grãos de café verde para cada uma das amostras em estudo. Os valores apresentados representam a média \pm desvio padrão (n=3). As letras *a* e *b* correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Massa de 1000 grãos (g)
1 – AB	152,00 \pm 6,56 ^b
2 – ACR	159,67 \pm 2,52 ^b
3 – RV	198,00 \pm 1,73 ^a
4 – RA	164,00 \pm 5,29 ^b

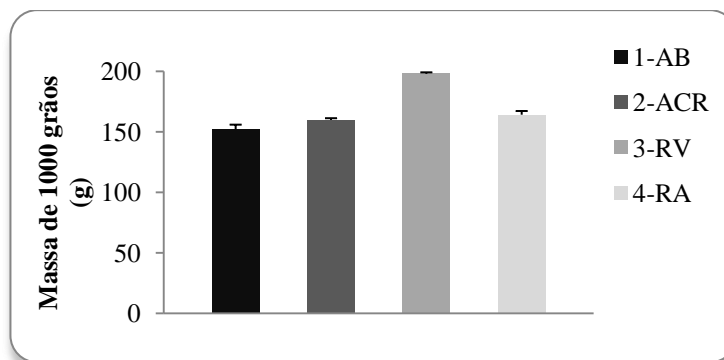


Figura 3.1 - Representação gráfica da massa de 1000 grãos de café verde obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.

A massa de 1000 grãos obtida para as quatro cultivares foi variável havendo, no entanto, uma maior discrepância de valores entre *C. canephora* do Vietname e os restantes cafés, advindo daí o facto de existir, apenas, diferença significativa entre o mesmo e as cultivares remanescentes (Tabela 3.3, Figura 3.1). Desta forma, *C. canephora* do Vietname apresentou a maior massa de 1000 grãos de café, contrariamente ao *C. arabica* do Brasil, que exibiu a menor massa.

Face à ausência de bibliografia relativa à massa de grãos de café verde no Vietname e na Costa Rica, os resultados obtidos foram comparados com os dados da literatura para diferentes cultivares de *C. arabica* e *C. canephora*.

Os valores correspondentes às amostras de café Arábica em estudo estão próximos daquele apresentado por Pimenta e Vilela (1999), cuja massa de 1000 grãos deste café proveniente do Brasil é de 159,6 g, o que indica proximidade de valores entre o café oriundo do Brasil e da Costa Rica. No entanto, Giomo *et al.* (2008) apresentam, para uma cultivar *C. arabica* Catuaí amarelo, uma massa de 193,3 g, a qual é bastante mais elevada que a obtida para as amostras *C. arabica* em estudo, o que demonstra que estas últimas e as relativas à literatura são diferentes. Ramalakshmi *et al.* (2007) estudaram amostras de café da Índia, tendo encontrado valores de massa superiores aos referidos anteriormente, sendo os mesmos de 220,61 g para *C. canephora* e 200,08 g para *C. arabica*. Desta forma, dadas as diferenças de massa encontradas, pode concluir-se que estas amostras de café diferem bastante dos cafés Robusta e Arábica em estudo.

Relativamente à *C. canephora* de Angola, o intervalo de massa de 1000 grãos de café verde é 100,46 – 150,30 g. Isto significa que, embora o valor apresentado pelo café de Angola em estudo se encontre próximo do intervalo, não está de acordo com a literatura (Esteves e Oliveira, 1970). Segundo Bicho (2004), a massa média de 1000 grãos de *C. canephora* é cerca de 139 g, valor que também é inferior aos valores das amostras de *C. canephora* em estudo.

Apesar de não haver concordância entre os dados da literatura, a causa desta diferença de valores de massa poderá ser o tamanho dos grãos de café sem defeito que foram selecionados para se efetuar a pesagem.

3.1.3 – Massa volúmica aparente

Relativamente à massa volúmica para cada uma das amostras de café estudados os resultados encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Massa volúmica aparente obtida para as amostras de café verde em estudo. Os valores apresentados representam a média \pm desvio padrão ($n=3$). As letras *a*, *b* e *c* correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Massa volúmica aparente (g cm^{-3})
1 – AB	$0,662 \pm 0,006^b$
2 – ACR	$0,658 \pm 0,002^b$
3 – RV	$0,684 \pm 0,003^a$
4 – RA	$0,573 \pm 0,009^c$

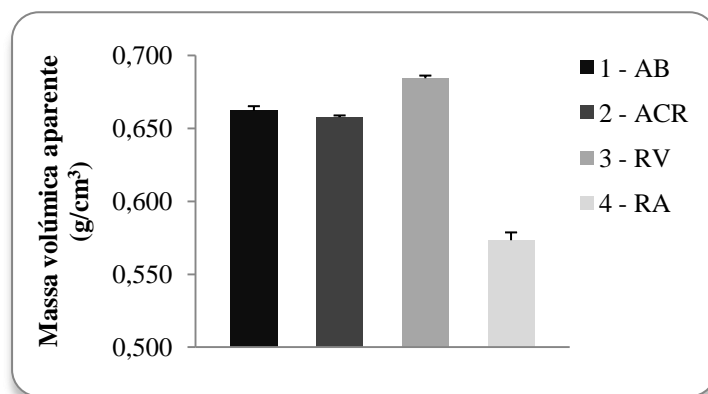


Figura 3.2 - Representação gráfica da massa volúmica aparente obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.

O conhecimento das propriedades físicas das partículas de um alimento, tais como a densidade e a resistência ao fluxo de ar assume uma importância fundamental para a definição, modelação e optimização de muitas operações de processamento de alimentos, tais como a secagem e o armazenamento. A massa volúmica aparente é a relação entre a massa de uma amostra e o volume ocupado pela mesma num dado recipiente (Rapusas *et al.*, 1995).

A Tabela 3.4 e a Figura 3.2 permitem verificar que a amostra que apresenta maior massa volúmica aparente é a correspondente a *C. canephora* do Vietname, encontrando-se a *C. canephora* de Angola na posição oposta com a menor massa volúmica. As amostras de café Arábica possuem valores de massa volúmica aparente bastante próximos entre si, razão pela qual a Análise de Variância Univariada (ANOVA) demonstra a inexistência de diferenças significativas entre estas duas amostras da mesma espécie, o mesmo não se passando com as amostras de café Robusta que, para além de possuírem diferenças significativas entre si, revelam igual tendência relativamente às amostras de café Arábica.

As propriedades físicas, tais como o tamanho e a massa volúmica aparente, são importantes na conceção do sistema de manuseamento e no descasque do pergaminho. Acresce ainda que as

propriedades térmicas deste são importantes no processo de torra e na produção de um café de qualidade. Enquanto as propriedades físicas dos frutos variam de acordo com a etapa de maturação, as propriedades físicas e térmicas do pergaminho variam de acordo com o teor de humidade (Chandrasekar e Viswanathan, 1999).

Uma vez que não foram encontrados valores da literatura de massa volúmica aparente para cafés provenientes da Costa Rica e Vietname, os resultados das amostras em estudo com origem nestes locais foram comparados com os valores da literatura encontrados para *C. arabica* e *C. canephora*, independentemente da sua origem.

Segundo Franca *et al.* (2005), os valores de massa volúmica aparente para *C. arabica* proveniente do Brasil encontram-se no intervalo de 0,589 – 0,609 g cm⁻³, o que significa que o valor da amostra do Brasil é discordante com o mesmo.

Mendonça *et al.* (2009) estudaram amostras de café verde *C. arabica* e *C. canephora* com origem no Brasil, obtendo os seguintes intervalos de valores relativamente à sua massa volúmica aparente, 0,623 – 0,628 g cm⁻³ e 0,619 – 0,635 g cm⁻³, respetivamente. Embora os valores das amostras de *C. arabica* do Brasil e Costa Rica, assim como *C. canephora* do Vietname e de Angola se encontrem próximos destes intervalos, não estão dentro dos mesmos. Esteves e Oliveira (1970) atribuem valores de massa volúmica aparente variando entre 0,605 e 0,682 g cm⁻³ (de acordo com a região produtora) a *C. canephora* de Angola. No entanto, embora o intervalo seja bastante alargado, a amostra do café de Angola em estudo não se encontra dentro destes valores, apesar de se encontrar bastante próxima. Conclui-se, assim, que a massa volúmica aparente é muito variável, mesmo dentro de uma mesma região.

3.1.4 - Determinação de defeitos

A qualidade do café é avaliada de acordo com uma pronunciada variedade de critérios, incluindo o tamanho, cor e forma do grão, potencial da torra, método de processamento, ano de colheita, qualidade ou sabor da chávina e presença de grãos defeituosos. Entre estes, o sabor é o critério principal e mais importante, o qual é diretamente afetado pela presença de grãos de café defeituosos (Vasconcelos *et al.*, 2007). O termo defeito é empregado em referência à ocorrência dos grãos defeituosos (preto, amargo ou castanho, imaturo, furado, quebrado, etc.) e também de matéria estranha (cascas, galhos, pedras, etc.) numa amostra de determinado café (Agresti *et al.*, 2008).

Os grãos defeituosos de café têm ganho muita atenção na comunidade de pesquisa devido a uma crescente consciencialização sobre os aspetos negativos que conferem à qualidade do café moído e torrado usado para a preparação de bebidas de consumo (Mendonça *et al.*, 2008). Os defeitos do café podem estar presentes como imperfeições visuais e, na maioria dos casos, são causados por falhas leves ou graves na colheita e operações de processamento do café (Boot, 2005).

O Brasil é o maior produtor e exportador de café do mundo e, recentemente tornou-se o segundo maior país consumidor desta bebida. A fim de colher grande quantidade de frutos de café

num curto período de tempo, a maioria das práticas de colheita preferidas neste país são a apanha mecânica, a qual permite que todos os frutos e folhas sejam recolhidos a partir dos ramos. Porque geralmente os frutos de café não alcançam a maturação ao mesmo tempo, essas formas de colheita podem causar a apanha de frutos em estágios diferentes de maturação. Além disso, as frutas nos galhos e aquelas que oxidam ou fermentam depois de cair no chão são frequentemente recolhidas no final da época de colheita. Por todas estas razões, cerca de 20% da produção brasileira de café contém grãos defeituosos e são considerados inadequados para exportação. Os grãos de café defeituosos podem ser classificados pela Indústria de Café da Associação Brasileira como extrínsecos e intrínsecos. Grãos defeituosos extrínsecos são pedras, paus, cascas, galhos, etc., que podem ser incorporados aos frutos durante a colheita. Grãos defeituosos intrínsecos – considerados mais relevantes para a qualidade da chávena – são o grão imaturo, preto, amargo, preto-verde, brocado e partido, entre outros (Toci e Farah, 2008). Segundo Mendonça *et al.* (2008), os defeitos intrínsecos como os grãos verdes, pretos e imaturos são os principais responsáveis por, após a torra, contribuírem para a depreciação da qualidade da bebida de café.

Mesmo que os defeitos sejam conhecidos por afetar negativamente o sabor do café, o número de defeitos por si só não pode ser usado para prever com precisão a qualidade do sabor. Tais grãos defeituosos estão, geralmente, presentes em todo o café produzido no Brasil, devido à colheita e práticas de processamento adotadas pelos produtores do mesmo. Eles são separados dos grãos não defeituosos antes da venda nos mercados externos e do descarregamento no mercado interno brasileiro (Vasconcelos *et al.*, 2007).

Dada a influência dos grãos defeituosos para a qualidade final da bebida café, as amostras em estudo foram avaliadas relativamente aos seus defeitos para que fosse possível avaliar a sua qualidade (Tabela 3.5 e Figura 3.3).

Tabela 3.5 - Quantificação de defeitos (em %) das amostras de café verde em estudo.

		Amostra <i>C. arabica</i>		Amostra <i>C. canephora</i>	
		Brasil (1)	Costa Rica (2)	Vietname (3)	Angola (4)
Defeito (%)	Grão moca	0,06	11,28	2,16	12,58
	Grão brocado	4,55	8,69	2,77	7,41
	Grão malformado	3,14	14,30	2,83	2,08
	Grão concha	1,33	10,11	3,91	4,52
	Grão PVA	2,09	1,78	4,82	9,80
	Grão quebrado	0,21	2,06	1,49	0,57
	Grão sem defeito	88,62	51,78	80,77	63,04

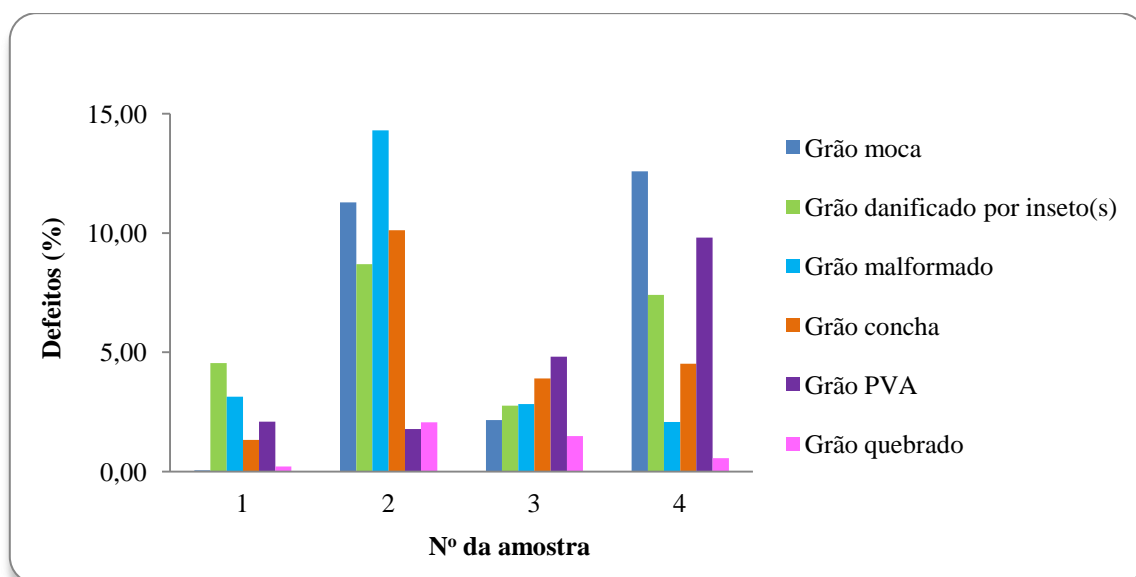


Figura 3.3 - Representação gráfica dos diferentes tipos de defeitos obtidos para as diferentes amostras de café em estudo (1 – *C. arabica* do Brasil, 2 – *C. arabica* da Costa Rica, 3 – *C. canephora* do Vietname e 4 – *C. canephora* de Angola).

Os dados apresentados na Figura 3.3. mostram irregularidade quanto à distribuição de defeitos nas quatro amostras em estudo. No entanto, conclui-se que o *C. arabica* do Brasil é o café que exhibe maior qualidade, contrariamente ao *C. arabica* da Costa Rica e ao *C. canephora* de Angola, que apresentam maior número de grãos defeituosos e, conseqüentemente, menor qualidade. Uma vez que o Brasil e o Vietname se encontram entre os maiores produtores de café do mundo, talvez seja natural a existência de menor número de defeitos nos mesmos, já que possivelmente existe maior controle no seu processamento desde o momento da colheita até à exportação do mesmo.

No entanto, sob o ponto de vista geral, os tipos de defeitos prevalentes foram os grãos malformados, os grãos moca e os grãos danificados por insetos. Os primeiros e os terceiros presentes em maior número no café Arábica da Costa Rica e os segundos no café Robusta de Angola. Os grãos malformados, tal como o nome diz, apresentam uma forma anormal comparativamente com os grãos considerados normais (sem defeitos), isto é, as sementes não se desenvolveram plenamente ficando mais delgadas e leves. As causas mais comuns deste tipo de defeito são, provavelmente, a falta de água por períodos curtos e deficiências nutricionais durante o desenvolvimento do cafeeiro (Matiello e Almeida, 2011). Relativamente aos grãos moca, conhecidos como *peaberries*, também resultam, presumivelmente, de defeitos no crescimento, em que um dos óvulos aborta e o grão enche toda a concavidade. Sabe-se que os cafeeiros são cuidadosamente cultivados e nutridos por 3 a 5 anos florescendo, após este período, frutos denominados por “cerejas”, quando maduros. Normalmente, dentro destas existem duas sementes, no entanto, pode ocorrer uma anormalidade devida a fatores climáticos ou genéticos, formando-se, apenas, uma semente (Jacobs, 2010; Paiva *et al.*, 2010). Estes grãos de café são arredondados, com forma oval, contrariamente ao grão de face plana normal e são

também conhecidos por grãos caracol. Já os grãos danificados por insetos podem ser causados pelo inseto “broca do café” (*Hypothenemus hampei*) ou outros durante o armazenamento inadequado do produto (Organização Internacional do Café, 2006). Contudo, ambos podem danificar interna ou externamente os grãos de café criando buracos entre 0,3 e 1,5 mm de diâmetro e conferir um sabor suave a amargo aos mesmos (Boot, 2005).

No entanto, estão presentes nas amostras, também em quantidade significativa, os seguintes defeitos: grãos concha e grãos PVA (pretos, verdes, ardidos). Tal como os grãos moca, os grãos concha também são considerados grãos malformados. No entanto, o grão em forma de concha resulta da separação de grãos imbricados oriundos da fecundação de dois óvulos numa única parte do ovário. Quanto aos grãos PVA, incluem os grãos pretos, verdes e ardidos. Os primeiros costumam originar cerejas sobre amadurecidas, que podem cair naturalmente no solo, pela ação da chuva ou durante a colheita, permanecendo em contacto com o solo e favorecendo a contaminação microbiana. Vasconcelos *et al.* (2007) referem que o grão preto também se pode originar por deficiência de glícidos causados por práticas agrícolas imperfeitas. Contudo, também podem resultar da exposição à água, calor ou de danos provocados por insetos. Além disto, este tipo de defeitos são frequentemente associados à fermentação do grão e têm sido relatados como muito importantes na desclassificação do sabor do café (Vasconcelos *et al.*, 2007). Relativamente ao grão preto verde (ou grão preto imaturo) a pele de prata é escura devido à ação de altas temperaturas no grão imaturo. Este tipo de grãos pode, contudo, derivar do processo inadequado de secagem do grão verde, podendo ser diferenciado dos grãos pretos fermentados na terra pela brilhante e aderente pele de prata na superfície dos mesmos (Toci e Farah, 2008). Os grãos de café não torrados mas com superfície preta, azul profundo ou castanha escura em mais de 25% da sua superfície podem ser considerados grãos pretos (Flight Coffee, 2012). Relativamente aos grãos verdes ou imaturos, correspondem àqueles que não foram colhidos no estado de maturação adequado (cerejas com casca verde ou amarela), apresentando coloração verde em diversos tons (Instrução Normativa nº 8, 2003). Costumam possuir uma superfície rugosa e o pergaminho é esverdeado ou metálico. Além disto, as paredes celulares e a estrutura interna não se encontram totalmente desenvolvidas (Organização Internacional do Café, 2006). De acordo com Clarke e Mancini (1987), enquanto os grãos pretos são normalmente associados a um sabor intenso, os grãos verdes conferem adstringência à bebida (Craig *et al.*, 2012). Quanto aos grãos ardidos, podem possuir uma gama de cores bastante ampla, tais como o castanho, preto e esverdeado. Estes grãos poderão ter origem num tratamento excessivo na fermentação, numa fermentação accidental em grãos maduros e imaturos antes da secagem ou em ataques por insetos na cereja imatura, podendo também ser o motivo do sabor amargo no café (Organização Internacional do Café, 2006).

A *International Coffee Organization* implementou um *Programa de Melhoria da Qualidade do Café* para os países exportadores, sugerindo a não exportação de café com as seguintes características: mais de 86 defeitos/300g de amostra para o café Arábica e mais de 150 defeitos/300g de

amostra para o café Robusta, ou seja, mais de 143 defeitos/500g de amostra para o café Arábica e mais de 250 defeitos/500g de amostra para o café Robusta (Leroy *et al.*, 2006).

Tabela 3.6 - Número médio de grãos com defeito para cada uma das amostras de café (por 500g de amostra).

	<i>C. arabica</i>		<i>C. canephora</i>	
	Brasil	Costa Rica	Vietname	Angola
Nº médio de grãos com defeito	38	165	49	110

Tendo em conta o programa implementado pela ICO, o único café que não deveria ser exportado seria o café Arábica proveniente da Costa Rica, uma vez que ultrapassa o número de grãos com defeito imposto como limite pela *International Coffee Organization* (Tabela 3.6). Desta forma, a produção deste café deverá melhorar as suas técnicas tais como, possuir um controlo fitossanitário adequado, melhorar a colheita das bagas de café, preparar corretamente a matéria-prima para que haja uma boa condução da etapa de despulpagem, fermentação e secagem (Bicho, 2004). Assim, será certamente mais fácil adquirir um café com menor número de defeitos e, conseqüentemente, com um nível de qualidade superior. Conclui-se desta forma que os defeitos podem ter diversas causas, tais como a origem genética, a interferência de fatores climáticos, culturais e manuseio entre a colheita, o benefício e o armazenamento. A qualidade do café é alterada com a presença de grãos defeituosos que influenciarão, principalmente, o sabor do mesmo. É essencial a aplicação de boas práticas desde a plantação do cafeeiro até ao armazenamento do café verde/comercial.

3.1.5 - Relação percentual entre grão chato, concha e moca

Tabela 3.7 - Relação percentual entre grão chato, concha e moca nas amostras de café verde em estudo.

	<i>C. arabica</i>		<i>C. canephora</i>	
	Brasil (1)	Costa Rica (2)	Vietname (3)	Angola (4)
Grão chato	98,61	78,61	93,93	82,90
Grão moca	0,06	11,28	2,16	12,58
Grão concha	1,33	10,11	3,91	4,52

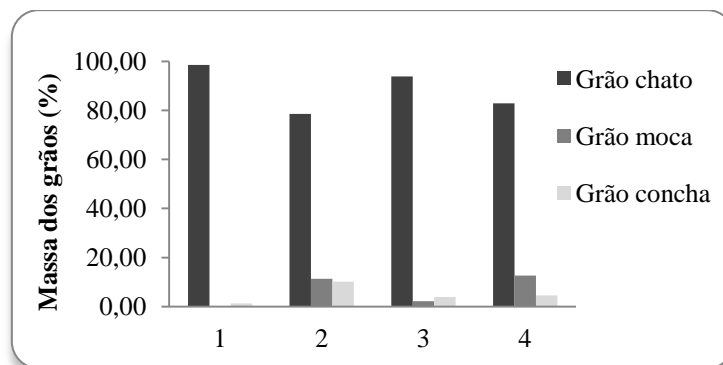


Figura 3.4 - Representação gráfica da relação percentual entre os grãos moca, concha e chato nas amostras de café verde em estudo (1 – *Coffea arabica* do Brasil; 2 – *Coffea arabica* da Costa Rica; 3 – *Coffea canephora* do Vietname; 4 – *Coffea canephora* de Angola).

Das duas espécies de café mais cultivadas, *Coffea arabica* e *C. canephora*, a primeira reúne maior número de características com interesse comercial, tais como a aparência, uniformidade do tamanho das sementes, reduzida quantidade de grãos moca, película prateada clara e não aderente, torra uniforme e uma bebida de melhor qualidade (Teixeira *et al.*, 1979).

A Tabela 3.7 e a Figura 3.4 mostram que o grão moca existe em maior quantidade nas quatro amostras quando comparado com o grão concha. Contudo, os grãos concha predominam nas amostras 1 e 3, o mesmo não se passando com as amostras 2 e 4, em que os grãos moca se sobrepõem. Todavia, dada a frequente qualidade inferior de cafés *C. canephora*, seriam esperadas quantidades superiores de ambos os defeitos nas amostras desta espécie, mas tal não se verifica, havendo uma amostra de café Arábica e uma de café Robusta com maior número de grãos defeituosos, sendo a primeira proveniente da Costa Rica e a segunda de Angola.

A maior percentagem de grãos moca nas quatro amostras quando comparada com a dos grãos concha traduz um baixo rendimento, pois a cada semente deste tipo corresponde uma cavidade não desenvolvida nos frutos. Um bom cafeeiro deve produzir uma percentagem elevada de grãos chatos, os quais significam plena fertilização de ambas as cavidades de cada ovário, pequena percentagem de grãos moca e muito baixa percentagem de grãos concha ou sementes defeituosas (Mendes, 1951).

3.1.6 – Análise granulométrica – crivagem manual

A exigência por cafés de qualidade, tanto no mercado nacional como internacional é cada vez mais intensa. A qualidade transformou-se num fator imprescindível para a manutenção de mercados cativos, bem como para a conquista de novos mercados. A qualidade do café está diretamente relacionada com parâmetros físico-químicos, que são responsáveis pela aparência do grão, pelo sabor e aroma característicos das bebidas. No Brasil, a classificação oficial baseia-se no tipo, no crivo utilizado na análise granulométrica, na cor e nas características sensoriais da bebida (Lunz *et al.*, 2007).

Os grãos de café são classificados de acordo com o seu tamanho, sendo o seu valor tanto maior quanto mais elevado ele for (Faganello, 2011). De acordo com o tamanho dos grãos e a dimensão dos crivos circulares das peneiras que os retêm, os grãos verdes da subcategoria Chato poderão ser classificados em grão chato graúdo (crivo nº 19, 18 e 17), grão chato médio (crivo nº 16 e 15) e grão chato miúdo (crivo nº 14 e menores). No entanto, se os grãos verdes pertencerem à subcategoria Moca, serão classificados em grãos moca graúdos (crivos nº 13, 12 e 11), grãos moca médios (crivo nº 10) e grãos moca miúdos (crivo nº 9 e menores) (Instrução Normativa nº 8, 2003).

A análise granulométrica tem como objetivo principal a determinação da uniformidade dos grãos relativamente ao seu tamanho. Para tal, após a separação dos grãos normais daqueles com defeito, foi realizada esta análise recorrendo a crivos com furos circulares.

Efetuuou-se então a calibragem fracionada (Tabela 3.8), que constitui a percentagem da massa de grão retida em cada crivo, a calibragem cumulativa (Figura 3.6), que corresponde à percentagem acumulada de massa de grão retida em cada crivo, o crivo mais frequente (Tabela 3.9), que é o crivo de ensaio no qual ficou retida maior percentagem de café, o crivo médio (Tabela 3.9), que se refere à média ponderada entre as percentagens fracionadas e os números de crivos de ensaio utilizados na calibragem e, por fim, a homogeneidade comercial (Figura 3.7), que diz respeito à percentagem máxima de café retida em dois crivos de números sucessivos durante o ensaio de calibragem fracionada (Esteves e Oliveira, 1970).

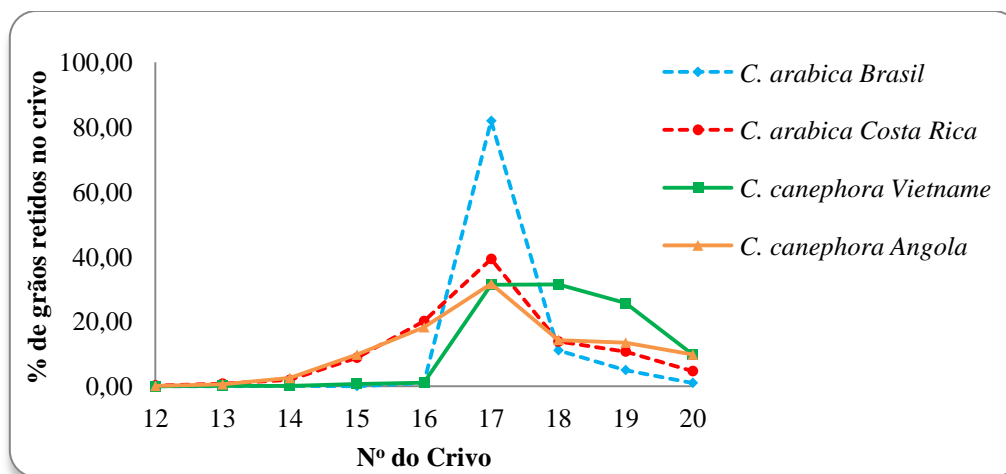


Figura 3.5 - Representação gráfica da calibragem fracionada obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.

Tabela 3.8 - Calibragem fracionada (%) e respetivo desvio padrão (n=3) associado, obtida na análise granulométrica efetuada a cada uma das amostras de café verde em estudo ($p \leq 0,01$).

Crivo	<i>C. arabica</i>		<i>C. canephora</i>	
	Brasil	Costa Rica	Vietname	Angola
20	1,000 ± 0,529	4,630 ± 0,153	9,770 ± 1,422	9,700 ± 0,361
19	4,970 ± 0,603	10,700 ± 2,100	25,630 ± 0,306	13,400 ± 0,458
18	11,070 ± 0,666	13,800 ± 1,127	31,370 ± 1,069	14,230 ± 0,757
17	82,100 ± 1,300	39,370 ± 2,444	31,270 ± 1,266	31,530 ± 2,608
16	0,970 ± 0,200	20,130 ± 0,153	1,100 ± 0,436	18,170 ± 2,139
15	-	8,800 ± 0,624	0,670 ± 0,153	9,700 ± 0,721
14	-	1,900 ± 0,100	0,060 ± 0,055	2,500 ± 0,400
13	-	0,730 ± 0,208	0,030 ± 0,046	0,570 ± 0,379
12	-	0,200 ± 0,100	-	0,070 ± 0,026

Numa primeira análise da Tabela 3.8 e da Figura 3.5 pode-se concluir que, nitidamente, o crivo que reteve maior percentagem de grãos de café verde foi o nº 17, com a amostra *C. arabica* do Brasil a apresentar a maior uniformidade relativamente ao tamanho dos grãos, uma vez que a grande maioria (cerca de 80%) destes ficou retida neste mesmo crivo. No caso de *C. canephora* do Vietname, a quantidade de grãos retida nos crivos nº 17 e 18 foi muito semelhante, sendo um pouco mais baixa no crivo nº 19. Relativamente a *C. arabica* da Costa Rica, a percentagem de grãos retida nos crivos começou a aumentar a partir do nº 14 até ao crivo nº 17, havendo uma considerável descida na quantidade de grãos retida no crivo nº 18, 19 e 20. No que diz respeito ao *C. canephora* de Angola, a partir do crivo nº 14 o número de grãos retidos foi aumentando, diminuindo nos crivos nº 18, 19 e 20. Por fim, o *C. arabica* do Brasil, além dos 80% dos grãos retidos no crivo nº 17, reteve também uma pequena percentagem de grãos nos crivos nº 18, 19 e 20.

A classificação dos grãos das amostras em estudo segue a seguinte ordem decrescente: grão graúdo – *C. arabica* do Brasil, *C. canephora* do Vietname, *C. canephora* de Angola e *C. arabica* da Costa Rica; grão médio – *C. arabica* da Costa Rica, *C. canephora* de Angola, *C. canephora* do Vietname e *C. arabica* do Brasil; grão miúdo – *C. canephora* de Angola, *C. arabica* da Costa Rica, *C. canephora* de Vietname e *C. arabica* do Brasil.

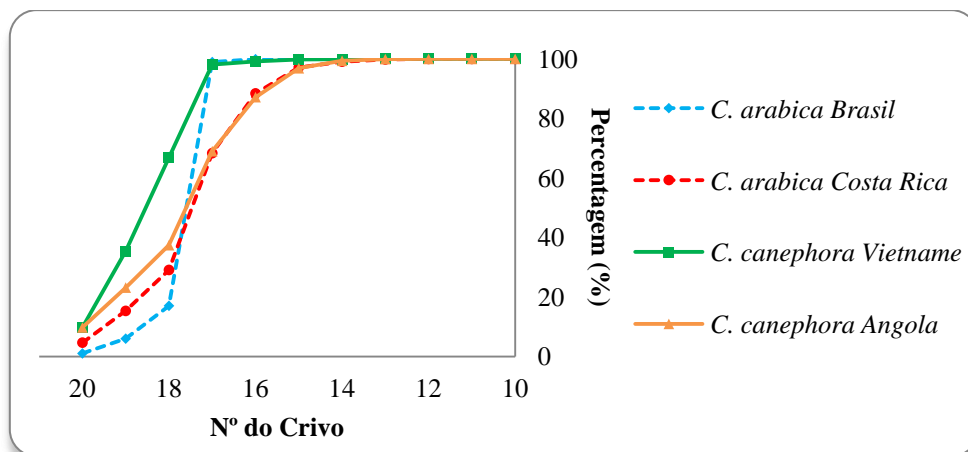


Figura 3.6 - Representação gráfica da calibragem cumulativa obtida para cada uma das amostras de café verde em estudo.

A Figura 3.6 evidencia praticamente o mesmo que a Figura 3.5, no entanto, esta corresponde à calibragem cumulativa obtida para cada uma das amostras em estudo, isto é, representa a soma das percentagens fracionadas desde o crivo com furos de maior diâmetro (nº 20) até àqueles com os de menor diâmetro (nº 12), onde a percentagem cumulativa é de 100%. É facilmente perceptível, através da análise da figura, que no crivo nº 14 a percentagem cumulativa é de praticamente 100% para as quatro amostras, ou seja, nesta fase já quase todos os grãos foram separados granulometricamente.

Tabela 3.9 - Crivo mais frequente e crivo médio obtidos para as amostras de café verde em estudo.

Café verde		Crivo mais frequente	Crivo médio
<i>C. arabica</i>	Brasil	17	17,3
	Costa Rica	17	17,1
<i>C. canephora</i>	Vietname	18	18,1
	Angola	17	17,2

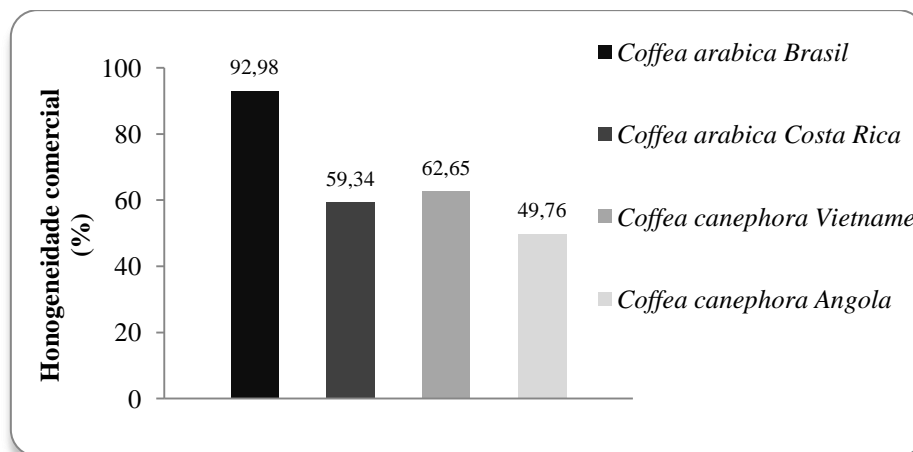


Figura 3.7 - Representação gráfica da homogeneidade comercial (%) obtida para as diferentes amostras de café verde em estudo.

O crivo mais frequente obtido em todas as amostras, exceto para *C. canephora* do Vietname, é o nº 17, tal como já se tinha comprovado pela análise da Figura 3.5. A amostra de café proveniente do Vietname apresenta como crivo mais frequente o nº 18 (Tabela 3.9), o que indica a predominância de grãos com um tamanho superior ao das restantes amostras. Obviamente que este aspeto evidencia qualidade e, portanto, o café com origem neste país é mais apelativo ao consumidor. Quanto ao crivo médio (Tabela 3.9), aquele que apresentou o maior foi, mais uma vez, o café do Vietname, seguindo-se o do Brasil, Angola e Costa Rica. No entanto, os três últimos apresentavam valores de crivo médio muito semelhantes, o que indica a existência de um tamanho de grãos idêntico entre os mesmos. Relativamente à homogeneidade comercial (Figura 3.7), verifica-se que o café de origem brasileira é o mais uniforme no que diz respeito ao tamanho dos grãos, seguindo-se o café Robusta do Vietname, o café Arábica da Costa Rica e, por último, o café Robusta de Angola. A ordem apresentada pelas amostras relativamente a este parâmetro poderá estar de acordo com o nível de qualidade das mesmas, possuindo maior homogeneidade comercial o café Arábica do Brasil, enquanto aquele que apresenta menor valor é o café Robusta de Angola. Assim, poderá verificar-se uma relação diretamente proporcional entre a homogeneidade comercial e a qualidade do café em estudo.

Atendendo aos resultados apresentados ao longo deste subcapítulo, pode concluir-se que o café comercialmente mais valorizado é o do Brasil, seguindo-se o do Vietname, o da Costa Rica e, por fim, o de Angola.

Segundo Sobrinho (2009), que estudou também o café Arábica do Brasil, a análise granulométrica mostrou ser bastante diferente face à realizada com a amostra em estudo de café Arábica, com a mesma origem, havendo uma percentagem significativa de grãos retidos nos crivos nº 13, 14, 15 e 16, contrariamente ao que se verificou com a amostra em estudo, na qual 80% dos grãos ficaram retidos no crivo nº 17. Quanto ao café Arábica proveniente da Costa Rica, embora a percentagem de grãos retidos pelo crivo nº 16 estivesse próxima daquela apresentada por Sobrinho (2009), é nítida a diferença entre as cultivares. No entanto, Lunz *et al.* (2007) estudaram cultivares que

se aproximavam mais dos valores relativos à análise granulométrica com a amostra em estudo de café Arábica de origem brasileira e costarriquenha, onde a amostra do Brasil exibiu uma percentagem cumulativa de grãos retidos nos crivos nº 18 e 19 de 85%.

Lopes (2000) concluiu, para cultivares *C. arabica* do Brasil, que os crivos com número igual ou superior a 17 retiveram praticamente a mesma quantidade de grãos que os crivos nº 15 e 16, contudo, variavam de forma inversa, isto é, enquanto nos primeiros a percentagem de grãos retida era elevada, nos segundos era mais baixa e vice-versa. Como tal, a amostra em estudo de café Arábica proveniente do Brasil apresentou maior uniformidade comparativamente com as cultivares estudadas por Lopes (2000), sendo os resultados bastante distintos. Paralelamente, a amostra de café Arábica proveniente da Costa Rica apresentou uma granulometria semelhante às cultivares avaliadas por Lopes (2000), estando a percentagem de grãos retida nos crivos nº 17 ou superior, assim como nos crivos nº 15 e 16, mais próxima dos valores dados.

Esteves e Oliveira (1970) estudaram cafés oriundos de várias províncias de Angola tendo encontrado diferenças granulométricas significativas entre os mesmos. No entanto, aquele que apresenta valores de calibragem fracionada mais semelhantes com a amostra *C. canephora* de Angola em estudo é aquele que tem origem em Amboim, embora esta cultivar apresente menor percentagem de grãos do tipo graúdo e médio. Quanto ao café Robusta do Vietname, todas as cultivares angolanas apresentaram uma separação granulométrica muito distinta do mesmo.

Os grãos comercialmente menos valiosos, ou seja, os grãos de menor tamanho são, muito provavelmente, devidos a fatores climáticos (humidade relativa e temperatura) aos quais a planta de café está sujeita durante o seu desenvolvimento, interferindo estes na maturação adequada das cerejas de café e, conseqüentemente, no crescimento ideal das sementes do mesmo (Borges *et al.*, 2002).

3.1.7 – Determinação do teor de água dos grãos

Para a obtenção do teor de água dos grãos de cada uma das amostras em estudo (Tabela 3.10) recorreu-se à norma portuguesa NP-1075 (1975).

O teor de humidade do café é um importante índice de qualidade, pois este pode afetar as características da amostra, a preservação do produto e, principalmente, o aroma (Morgano *et al.*, 2008). Com altos teores de água, o risco de aparecimento de fungos e insetos aumenta, o que compromete seriamente o poder germinativo e o vigor das sementes, deteriorando a qualidade dos frutos e grãos armazenados. O desenvolvimento de fungos no café podem levar à contaminação do mesmo por micotoxinas, compostos químicos que ocorrem naturalmente nos alimentos e são produzidos por certos fungos que representam uma ameaça para os seres humanos e animais. Como todos os organismos heterotróficos, os fungos necessitam de água e nutrientes essenciais para se desenvolverem. Se esta condição for satisfeita, eles crescerão e produzirão metabolitos secundários,

que incluem a ocratoxina A, a qual pode colocar a saúde dos consumidores de café em risco (Food and Agriculture Organization of United Nations, 2012).

Por outro lado, a redução do teor em água promove perdas económicas devido à perda de massa do produto, porém diminui a atividade biológica do produto e as mudanças químicas e físicas que ocorrem durante o armazenamento (Corrêa *et al.*, 2010).

A Tabela 3.10 e a Figura 3.8 permitem concluir que o café com maior teor em água é o Robusta do Vietname, seguindo-se o Robusta de Angola, o Arábica da Costa Rica e, por último, o Arábica do Brasil.

Com a utilização da ANOVA foi possível observar que não existem diferenças significativas quanto ao teor em água entre a amostra de café Arábica da Costa Rica e a amostra de café Robusta de Angola. Por outro lado, concluiu-se também que as mesmas diferem significativamente das amostras de *C. arabica* do Brasil e de *C. canephora* do Vietname. Além disto, estas últimas diferem significativamente entre elas e das restantes.

Segundo a *International Coffee Organization* (2012), o teor de humidade dos grãos de café Arábica e Robusta não deve ser inferior a 8% ou superior a 12,5%. Desta forma, apenas o *C. canephora* com origem no Vietname se encontra no limite máximo do teor em água aceitável no café, sendo o único motivo de preocupação em caso de exportação do mesmo.

No entanto, segundo a *Fucape Business School*, os compradores de café classificam-no como muito seco ou seco, ou seja, com teor de humidade abaixo de 12% e entre 12 - 13%, respetivamente. Contudo, entre estes dois tipos não existe diferença significativa de preços, o que não acontece com o café húmido, ou seja, com aquele que possui teor de água superior a 13%. Atendendo a estes dados, verifica-se que as hipóteses de uma contaminação das quatro amostras de café em estudo são reduzidas (Fucape Business School, 2011).

Tabela 3.10 - Teor de água (%) obtido para o café verde (em grão) em cada uma das amostras em estudo. Os valores correspondem à média \pm desvio padrão ($n=2$). As letras *a*, *b* e *c* correspondem a diferenças significativas entre as cultivares ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor de água (%)
1 – AB	9,900 \pm 0,092 ^c
2 – ACR	10,500 \pm 0,255 ^b
3 – RV	12,560 \pm 0,170 ^a
4 – RA	10,900 \pm 0,057 ^b

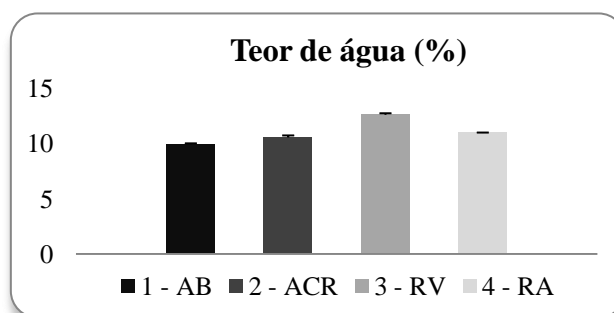


Figura 3.8 - Representação gráfica do teor de água obtido para o café verde (em grão) em cada uma das amostras em estudo.

3.1.8 – Avaliação da cor

O valor comercial dos grãos de café está diretamente relacionado com a sua qualidade. As características que definem a qualidade dos mesmos determinam a sua aprovação e podem ser agrupadas nas que dependem do aspeto físico dos grãos (uniformidade, forma, tamanho e cor) e nas que se referem ao seu sabor e aroma. Dos aspetos físicos apresentados pelos grãos beneficiados, a cor tem maior importância que as demais características, uma vez que dela dependerá a rejeição ou aceitação do produto (Júnior e Corrêa, 2003).

A cor do grão é uma característica muito importante do café comercial, existindo países onde constitui critério de base na classificação do café cru. Contudo, a verificação da possibilidade de se alterar a cor do grão mediante tratamento tecnológico adequado leva a levantar a dúvida quanto à validade do critério cor na normalização do produto, sem que com isso se diminua a sua importância no aspeto comercial (Esteves e Oliveira, 1970). As principais tonalidades apresentadas pelo café Arábica são: verde-azulada, verde-cana, verde, esverdeada, amarelada, amarela, acastanhada, chumbada e esbranquiçada. Já a coloração castanha, normalmente, é atribuída aos grãos de café Robusta, enquanto a cor discrepante é consequência de misturas de lotes de café de cultivares e cores diferentes. No entanto, apenas o café Arábica possui classificação quanto à cor, aspeto, peneira, tipo e bebida (Azevedo, 2012).

Uma vez que os cafés são frequentemente comercializados em lotes antes da torra e equacionando a importância da homogeneidade comercial da cor, torna-se relevante o estudo da mesma, de modo a valorizar comercialmente o café (Bicho, 2004).

As Tabelas 3.11 e 3.12, assim como as Figuras 3.9 e 3.10, expõem os resultados obtidos para o café em grão e moído, respetivamente, após avaliação da cor com a utilização de um colorímetro com iluminante D₆₅. O L* representa a luminosidade; o a* corresponde à componente de cores verde (-a*) – vermelho (+a*); o b* refere-se à componente de cores azul (-b*) – amarelo (+b*); o C* trata-se da coordenada responsável pela saturação de cor (ou croma) e, por fim, o h° diz respeito ao tom da amostra.

Tabela 3.11 - Os resultados obtidos para as coordenadas espaciais (L*, a* e b*) e polares (C* e h°) após avaliação da cor recorrendo a um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-300 para as diferentes amostras de café verde (em grão) em estudo representam as médias \pm desvio padrão (n = 4). As letras *a* e *b* correspondem a diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostras de café verde	L*	a*	b*	C*	h°
Brasil (1)	50,87 \pm 0,77 ^a	1,87 \pm 1,24 ^b	12,04 \pm 1,25 ^a	12,23 \pm 1,20 ^a	80,98 \pm 5,83 ^a
Costa Rica (2)	50,89 \pm 2,07 ^a	1,64 \pm 0,32 ^b	11,51 \pm 0,98 ^a	11,62 \pm 0,98 ^b	81,90 \pm 1,52 ^a
Vietname (3)	47,40 \pm 3,11 ^a	2,66 \pm 0,65 ^b	11,84 \pm 1,32 ^a	12,14 \pm 1,34 ^a	77,35 \pm 2,91 ^a
Angola (4)	50,29 \pm 1,37 ^a	5,09 \pm 0,71 ^a	14,37 \pm 1,40 ^a	15,26 \pm 1,43 ^a	70,47 \pm 2,44 ^b

Tabela 3.12 - Os resultados obtidos para as coordenadas espaciais (L^* , a^* e b^*) e polares (C^* e h°) após avaliação da cor recorrendo a um colorímetro Minolta Chroma Meter CR-300 para as diferentes amostras de café verde (moído) em estudo representam as médias \pm desvio padrão ($n = 4$). As letras *a*, *b*, *c* e *d* correspondem a diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostras de café verde	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
Brasil (1)	$64,32 \pm 0,31^b$	$1,55 \pm 0,04^b$	$14,73 \pm 0,26^b$	$14,81 \pm 0,26^b$	$84,01 \pm 0,16^c$
Costa Rica (2)	$68,26 \pm 0,36^a$	$0,39 \pm 0,04^c$	$12,33 \pm 0,27^c$	$12,34 \pm 0,27^c$	$88,2 \pm 0,20^b$
Vietname (3)	$68,34 \pm 0,65^a$	$-0,55 \pm 0,03^d$	$12,01 \pm 0,37^c$	$12,03 \pm 0,37^c$	$92,61 \pm 0,20^a$
Angola (4)	$64,25 \pm 1,11^b$	$3,38 \pm 0,23^a$	$17,35 \pm 0,08^a$	$17,68 \pm 0,11^a$	$78,99 \pm 0,72^d$

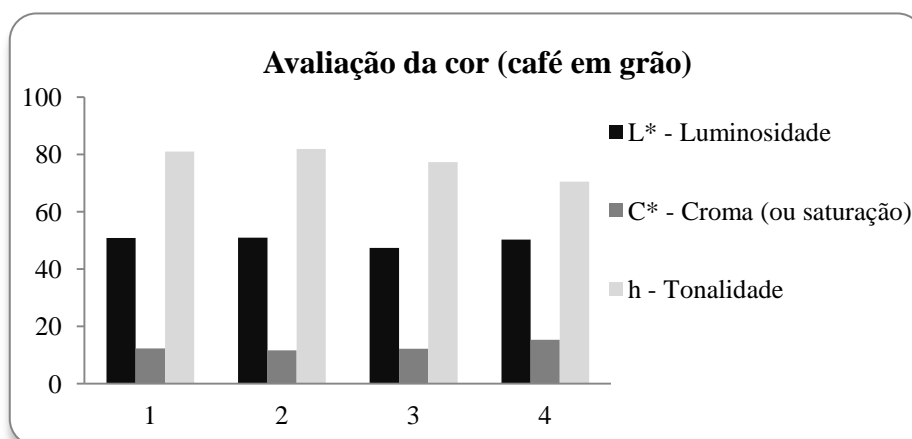


Figura 3.9 - Representação gráfica das médias obtidas para L^* , C^* e h° após avaliação da cor das amostras de café verde (em grão) em estudo (1 – AB, 2 – ACR, 3 – RV e 4 – RA).

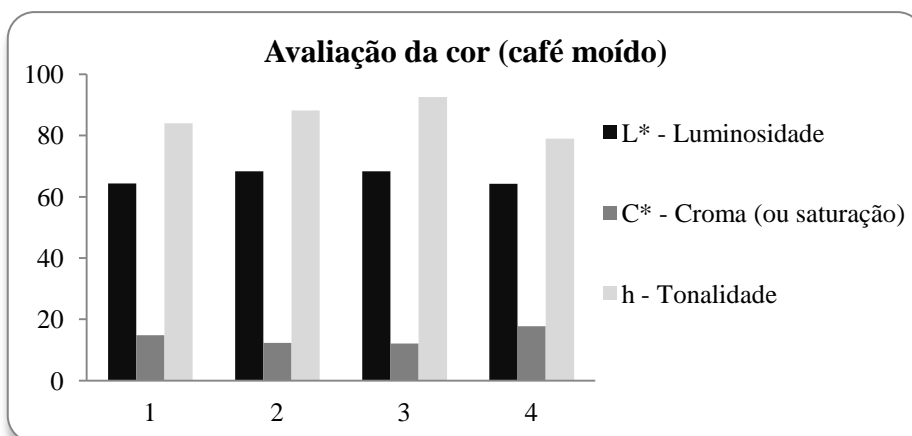


Figura 3.10 - Representação gráfica das médias obtidas para L^* , C^* e h° após avaliação da cor das amostras de café verde (moído) em estudo (1 – AB, 2 – ACR, 3 – RV e 4 – RA).

A Tabela 3.11 permite verificar que não existem diferenças significativas entre os cafés em grão Arábica e Robusta quanto à luminosidade e quanto à componente responsável pela coloração azul/amarela (b^*), no entanto, o mesmo não acontece com a componente que confere a cor verde ao café (a^*) e a componente relativa à tonalidade (h°). Em ambas, a amostra *C. canephora* de Angola é significativamente diferente das restantes. Relativamente à saturação de cor, apenas a amostra *C. arabica* da Costa Rica apresenta diferenças significativas das restantes amostras.

A Tabela 3.12 e a Figura 3.10 que apresentam os resultados da cor do café, após a moagem, permitem concluir que a luminosidade do mesmo aumentou consideravelmente nas quatro amostras em estudo, o que significa que a coloração interior dos grãos de café é mais clara que aquela existente à superfície. Relativamente à contribuição do verde/vermelho (a^*) nas diferentes amostras de café, verifica-se uma diminuição dos valores da mesma, o que traduz uma coloração mais esverdeada no interior dos grãos das amostras, havendo, contudo, diferenças significativas entre as quatro cultivares. Quanto à contribuição do azul/amarelo (b^*), verifica-se um aumento dos valores da mesma, podendo concluir-se que a coloração do interior dos grãos é mais amarelada e menos azulada. Além disto, pode-se também observar a existência de diferenças significativas relativamente à coordenada b^* entre o café Arábica do Brasil e o Robusta de Angola, e destes em relação às restantes amostras. No que diz respeito à saturação da cor (C^*), os valores sofreram pequenos aumentos após a moagem do café. Tal como para a coordenada responsável pelas cores azul e amarelo (b^*), a saturação de cor no café Robusta de Angola foi significativamente diferente daquela do café Arábica do Brasil e, para além disto, estes cafés mostraram ser significativamente diferentes das duas amostras remanescentes. Quanto ao tom (h°) das amostras de café após a moagem, verificou-se um aumento em todas elas, diferindo significativamente entre si. Contudo, aquela que apresentou um valor superior quanto à tonalidade (h°) foi a *C. canephora* do Vietname, o que demonstra a existência de uma coloração mais forte no interior dos grãos de café comparativamente com a superfície. Surpreendentemente, a amostra de café na qual seria mais natural a existência de uma tonalidade mais escura (*C. canephora* de Angola), dada a coloração característica deste café ser acastanhada, apresentou a tonalidade mais clara e/ou leve entre as amostras. A causa deste resultado talvez esteja no facto do café moído proveniente de Angola apresentar uma tonalidade amarela clara ao invés de uma tonalidade esverdeada.

As Figuras 3.9 e 3.10 mostram de forma mais direta as diferenças observadas entre as coordenadas obtidas para o café em grão e moído. De uma forma geral, a luminosidade e a tonalidade aumentaram de forma bastante evidente do café em grão para o moído. Por outro lado, o parâmetro que se manteve mais estável e/ou inalterável foi, nitidamente, a saturação de cor. Mendonça *et al.* (2009) também avaliaram a cor de cafés da espécie *C. arabica* e *C. canephora*. Segundos os mesmos, a luminosidade dos grãos de café Arábica e Robusta inteiros e moídos também variou de forma idêntica. Além disto, observaram que a cultivar *C. canephora* apresentou maior saturação de cor em comparação com a cultivar *C. arabica*, o que também sucedeu com as amostras em estudo. Franca *et al.* (2005) estudaram a cultivar *Coffea arabica* e também verificaram diferenças significativas na

luminosidade do café moído em comparação com o café em grão, apresentando o primeiro valores superiores. Além disto, também verificaram, após a moagem do café, diferenças com menor grau de significância nos valores de saturação de cor.

Tabela 3.13 - Resultados obtidos para a diferença geral de cor (ΔE) entre as amostras de café verde (moído e em grão) em estudo (os valores utilizados para o cálculo foram as médias resultantes da ANOVA com $p \leq 0,01$).

Amostras de café	ΔE	
	Café moído	Café em grão
<i>C. arabica</i> Brasil - <i>C. arabica</i> Costa Rica	4,76	0,58
<i>C. arabica</i> Brasil - <i>C. canephora</i> Vietname	5,29	3,56
<i>C. arabica</i> Brasil - <i>C. canephora</i> Angola	3,20	4,02
<i>C. canephora</i> Vietname - <i>C. arabica</i> Costa Rica	1,00	3,65
<i>C. canephora</i> Vietname - <i>C. canephora</i> Angola	7,79	4,55
<i>C. arabica</i> Costa Rica - <i>C. canephora</i> Angola	7,09	4,52

A Figura 2.1 permite analisar a cor dos grãos das diferentes amostras de café, no entanto, o interior dos mesmos pode não ter a mesma coloração. A Tabela 3.13 apresenta a diferença geral de cor (ΔE) no café moído e em grão, a qual possibilita conhecer qual o menor valor que permite ao olho humano detetar uma diferença de cor no café verde, ou seja, permite a comparação entre duas cores. De uma forma generalizada, verificou-se uma significativa distinção entre os valores obtidos para o café em grão e moído, o que revela heterogeneidade quanto à cor interior e exterior dos grãos. Concluiu-se também, pelos dados exibidos na Tabela 3.13, que com uma diferença geral de cor igual ou superior a 0,58 a cor do café verde foi perceptível ao olho humano. Relativamente ao café moído, a menor diferença de cor observada foi entre a cultivar *C. arabica* da Costa Rica e *C. canephora* do Vietname, sendo a sua causa a coordenada a^* , que está relacionada com a contribuição do verde. Entre as duas, a amostra de café vietnamita mostrou ter uma coloração verde mais forte. Quanto ao café em grão, a diferença de cor observada entre a cultivar *C. arabica* do Brasil e *C. canephora* do Vietname é devida à contribuição da coordenada a^* e L^* , fundamentalmente, sendo a amostra brasileira aquela a apresentar uma tonalidade mais esverdeada e mais clara. Contudo, as amostras de café que apresentaram maior diferença geral de cor foram aquelas cuja comparação foi efetuada em conjunto com *Coffea canephora* de Angola, o que é justificável pelo facto desta ser a única amostra acastanhada e não esverdeada, como as demais.

Apesar de tudo, é difícil garantir que os valores obtidos na avaliação da cor do café em grão e moído estejam realmente corretos, uma vez que existem vários fatores que podem interferir com a cor dos grãos. Segundo Carvalho *et al.* (1997), durante o armazenamento eles podem sofrer alterações quanto à sua cor, passando da tonalidade verde azulada, característica do produto de boa qualidade à

coloração castanha clara e esbranquiçada, fenómeno conhecido como branqueamento, cuja intensidade do fenómeno ocorre em função das condições ambientais do local em que o produto se encontra armazenado (Júnior e Corrêa, 2003).

3.2 – Análises químicas ao grão

3.2.1 – Cafeína / Trigonelina

Existem mais de 60 espécies vegetais que contêm cafeína. Muitos especialistas acreditam que a cafeína evoluiu como um composto secundário, um pesticida, ou seja, que não é essencial para a sobrevivência de uma planta. Uma vez que é venenosa para os herbívoros e insetos, e tóxica também para as plantas, é armazenada em vacúolos especiais ou compartimentos da planta especializados, que a protegem deste estimulante tóxico. Assim, a cafeína pode servir como uma estratégia de sobrevivência para as plantas contra alguns dos seus adversários. Hoje, o consumo mundial de cafeína (de todas as fontes) é estimado em 120 mil toneladas por ano. Aproximadamente 210 mg de cafeína *per capita* são consumidos diariamente nos Estados Unidos, mas a distinção para o maior consumo de cafeína é creditado à Suécia, onde a média é de 400 mg de cafeína *per capita* por dia (Lee e Balick, 2006).

A cafeína pode ser detetada em vários tipos de alimentos e bebidas que consumimos quotidianamente. Ela faz com que vários efeitos fisiológicos ocorram, tais como o relaxamento da musculatura brônquica, a estimulação do sistema nervoso central e a secreção de ácido gástrico (Belay *et al.*, 2008).

Trata-se de um composto alcaloide derivado da xantina, conhecido por estimular o sistema nervoso central, e é geralmente associado a melhorias no estado de alerta, na capacidade de aprendizagem e no desempenho de exercício, quando consumido moderadamente. O seu sabor amargo característico é uma determinante importante para a formação de sabor (Perrone *et al.*, 2008). Devido à sua popularidade no café e noutras bebidas que a contêm, como o chá, refrigerantes e bebidas energéticas, a cafeína é a substância psicoativa mais amplamente consumida (Campo *et al.*, 2010).

Sendo este alcaloide um dos principais motivos pelos quais a maioria dos consumidores de café o consomem, é de particular interesse efetuar a análise química da cafeína em grãos de café para se poder avaliar a qualidade do mesmo uma vez que, segundo Belay *et al.* (2008), quanto maior for o teor da mesma, maior é a qualidade do café. Desta forma, foi feita a quantificação da mesma através da utilização do sistema HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*), sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 3.14 e Figura 3.11.

Tabela 3.14 - Médias obtidas para o teor em cafeína nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras *a* e *b* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor em cafeína (%)
1 - AB	$0,566 \pm 0,220^b$
2 - ACR	$0,456 \pm 0,194^b$
3 - RV	$1,912 \pm 0,250^a$
4 -RA	$1,833 \pm 0,186^a$

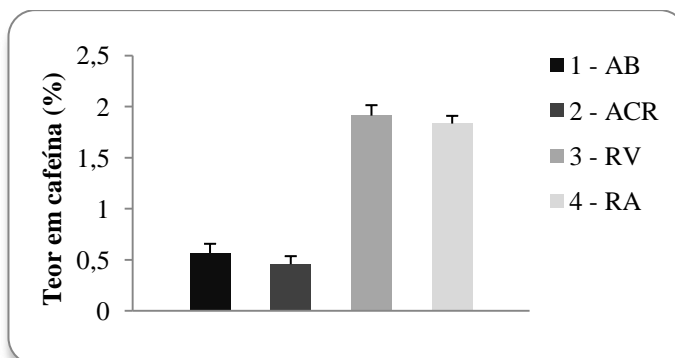


Figura 3.11 - Representação gráfica do teor de cafeína (%) presente nas amostras de café verde em estudo.

Tal como seria esperado, os cafés Robusta são aqueles que apresentam maior percentagem de cafeína, apresentando os mesmos diferenças significativas quando comparados com os dois cafés Arábica em estudo. No entanto, aquele que exibiu teor superior deste composto foi o de origem vietnamita, situando-se imediatamente a seguir o café de Angola. Já o que mostrou conter o teor mais baixo em cafeína foi o café com origem costarriquenha. Segundo um estudo realizado por Perrone *et al.* (2008), o café verde Arábica do Brasil manifestou um teor de cafeína de 0,919%, valor este que ultrapassa aquele obtido para a amostra de café verde em estudo. Farah *et al.* (2006) também quantificaram a cafeína em amostras de café verde proveniente do Brasil, obtendo valores entre 0,96 e 1,23%. No entanto, esta gama de valores encontra-se bastante acima do obtido para a amostra em estudo. Franca *et al.* (2005) efetuaram uma análise de amostras de café verde Arábica do Brasil, tendo obtido um valor médio de cafeína de 0,92%, o qual também é superior ao obtido para a amostra de café verde do Brasil (Tabela 3.14).

Um estudo realizado por Martín *et al.* (1998) teve como objetivo a distinção das espécies de café Arábica e Robusta com base na sua composição química. Entre as amostras estudadas encontravam-se cafés provenientes do Brasil, Costa Rica e Vietname. Relativamente ao teor de cafeína, o café verde Arábica do Brasil apresentou uma gama de valores entre as 1,1 e 3,9%, enquanto aquele da mesma espécie com origem na Costa Rica apresentou um teor deste alcaloide de cerca de 1,3%. Assim sendo, verifica-se que as amostras de café verde em estudo oriundas destes dois países (Tabela 3.14) são bastante distintas das analisadas por Martín e seus colaboradores (1998) quanto aos níveis de cafeína.

Anthony *et al.* (1993) abordaram a diversidade bioquímica no género *Coffea arabica*, tendo descoberto valores distintos dos até agora mencionados para os cafés pertencentes a este género em específico, ou seja, valores de cafeína inferiores àqueles mencionados até ao momento. Assim, o intervalo de valores encontrado para o alcaloide nas diferentes amostras foi 0 – 3,19%. Conclui-se, assim, que o teor em cafeína encontrado nas amostras de café Arábica (Brasil e Costa Rica) – Tabela 3.14 – está de acordo com os mencionados por Anthony e seus colaboradores (1993).

Uma amostra de café Robusta do Vietname também foi avaliada por Martín *et al* (1998) para quantificar a percentagem em matéria seca de cafeína. O obtido foi 1,6%, sendo o mesmo inferior àquele para a amostra em estudo (Tabela 3.14).

Ky *et al.* (2001) estudaram o café Robusta com origem africana (Costa do Marfim, Guiné, Congo, Camarões e República Centro-Africana) e obtiveram valores de cafeína entre 1,51 e 2,54%, intervalo este que coincide com os teores obtidos para as amostras Robusta em estudo. Além da espécie *C. canephora*, também quantificaram o teor deste alcaloide em *C. arabica* com origem na Etiópia e no Quênia, encontrando valores do mesmo entre 0,96 e 1,22% nas diferentes cultivares, valores estes que diferem dos cafés Arábica do Brasil e da Costa Rica em análise.

Num estudo mais recente Hecimovic *et al.* (2011) avaliaram a quantidade de cafeína presente em cafés Arábica e Robusta, entre os quais se encontravam cultivares oriundas do Brasil, assim como do Vietname. Nas primeiras foi encontrado um teor de cafeína entre 0,8 e 1,4%, enquanto para as segundas os valores variaram entre 1,7 e 4%. Como tal, concluiu-se que a quantificação das amostras de café em estudo revelou resultados coincidentes com os obtidos por Hecimovic e colaboradores (2011) no que diz respeito às cultivares vietnamitas. Contudo, o mesmo não se verifica para as cultivares do Brasil, pois os resultados exibidos são superiores àquele apresentado na Tabela 3.14 para a amostra brasileira.

De uma forma geral, os valores de cafeína exibidos na Tabela 3.14 para os cafés Arábica não são concordantes com aqueles mencionados pelos diferentes autores, todavia, o mesmo não se verifica com as amostras referentes aos cafés Robusta. As causas das diferenças nos teores de cafeína são, provavelmente, os diferentes fatores agronómicos e ambientais a que as diferentes plantas de café possam estar sujeitas durante o seu desenvolvimento (Ferruzi, 2010).

A trigonelina é outro alcaloide presente no café. A determinação dos níveis desta e da cafeína é muito importante para a indústria do café, uma vez que têm um grande efeito na qualidade final dos produtos que o contêm (Campo *et al.*, 2010). A trigonelina é um derivado da piridina conhecido por contribuir indiretamente para a formação de produtos com sabor apreciado (furanos, pirazina, alquil-piridinas e pirróis) durante a torra do café. A desmetilação deste composto durante a torra gera a formação de vitamina B, encontrando-se muito biodisponível na bebida, em contraste com as fontes naturais onde está presente na forma ligada. Assim, o café torna-se uma importante fonte desta vitamina na dieta. Além disto, a trigonelina parece ter atividade anti invasiva contra células do cancro e pode regenerar dendrites e axónios, acrescentando-se o facto de contribuir para a melhoria da memória em modelos animais (Perrone *et al.*, 2008). Neste enquadramento torna-se imprescindível a quantificação deste composto nas amostras de café verde com diferentes origens geográficas. Na Tabela 3.15 e na Figura 3.12 encontram-se os resultados obtidos relativamente ao teor de trigonelina nas diferentes amostras de café verde.

Tabela 3.15 - Médias obtidas para o teor em trigonelina nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras *a* e *b* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor em trigonelina (%)
1 - AB	0,913 \pm 0,148 ^a
2 - ACR	0,623 \pm 0,227 ^a
3 - RV	0,506 \pm 0,050 ^b
4 - RA	0,527 \pm 0,058 ^b

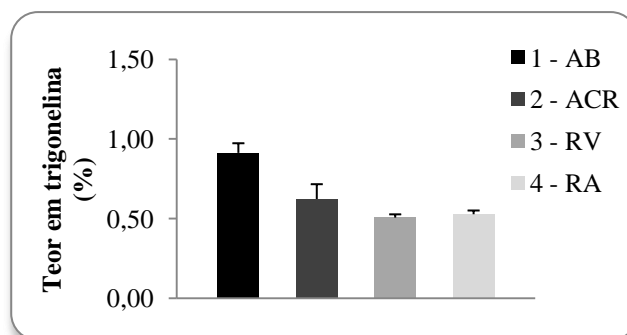


Figura 3.12 - Representação gráfica do teor de trigonelina (%) presente nas amostras de café verde em estudo.

A Tabela 3.15 e a Figura 3.12 permitem afirmar que o café Arábica proveniente do Brasil apresenta o maior teor em trigonelina, seguindo-se o café da mesma espécie proveniente da Costa Rica e, por fim, com valores muito próximos, os cafés Robusta do Vietname e Angola.

Ky *et al.* (2001) analisaram amostras de *C. arabica* e *C. canephora* com várias origens, sendo os teores em trigonelina obtidos de 0,88 – 1,19% e 0,75 – 1,01%, respetivamente. Com estes valores conclui-se que apenas a amostra 1 – AB se encontra nos limites estabelecidos por esses autores.

Franca *et al.* (2005) assim como Duarte *et al.* (2010) estudaram amostras de *C. arabica* do Brasil tendo encontrado um teor médio de trigonelina de 0,98% e 0,90%, respetivamente. Estes valores revelam proximidade com o teor em trigonelina obtido para a amostra 1 - AB na Tabela 3.15. Também Perrone *et al.* (2008) analisaram amostras de café verde Arábica, encontrando como valor médio 1,03% em matéria seca de trigonelina, sendo este valor ligeiramente superior ao da amostra em estudo AB. No entanto, é bastante mais elevado do que aquele encontrado para a amostra ACR (Tabela 3.15).

Contudo, a quantidade de trigonelina presente em cultivares *C. arabica* e *C. canephora* pode ser muito variável tal como evidenciado por Campa *et al.* (2004), os quais apresentam alguns intervalos para o teor do composto mencionado por diferentes autores. Para cafés Arábica os intervalos são: 0,83 – 1,01; 0,79 – 1,06; 0,88 – 1,77; 1 – 1,94 e, por fim, 1,52 – 2,9%. Quanto aos cafés Robusta, os intervalos apresentados são: 0,66 – 0,68, 0,75 – 1,24 e 0,91 – 1,94%. Comparando os dados apresentados pela Tabela 3.15 com os intervalos referidos, concluiu-se que ambos não são coincidentes, dado que a trigonelina encontrada nas quatro amostras em estudo é inferior àquela apresentada por Campa e seus colaboradores (2004).

Em suma, o conteúdo de trigonelina parece ser muito dependente da variedade, mas também dos métodos de extração implementados, dada a diferença existente entre os vários teores de trigonelina encontrados pelos vários autores (Campa *et al.*, 2004).

3.2.2 – Ácidos clorogénicos

Os compostos fenólicos são constituintes que tendem a predominar nas plantas superiores e, portanto, encontrados numa ampla gama de alimentos vegetais comumente consumidos, como frutas, legumes, cereais e leguminosas, além de bebidas de origem vegetal, tais como vinho, chá, cerveja e café. Os ácidos clorogénicos (CGA) são os principais compostos fenólicos no café. São ésteres de ácidos transcinâmicos, tais como o ácido cafeico, ferúlico e p-cumárico, com ácido quínico. As principais classes de CGA no café verde são os ácidos cafeoilquínicos (CQA), ácidos dicafeoilquínicos (diCQA) e ácidos feruloilquínicos (FQA) com, pelo menos, três isómeros por classe. Estes compostos são metabolitos secundários da planta do café e têm um papel contra ataques por agentes patogénicos, competindo pela planta e atraem organismos benéficos, tais como polinizadores, dispersores de sementes e microrganismos simbióticos. Além disto, também oferecem proteção em relação aos stresses abióticos, tais como aqueles associados a mudanças de temperatura, teor de água, exposição a níveis de luz UV e deficiência de nutrientes minerais. Acrescenta-se também o facto dos CGA contribuírem para o sabor do café e terem uma marcada influência na determinação da qualidade do mesmo (Monteiro e Farah, 2012).

Estudos recentes indicaram os potenciais benefícios para a saúde associados ao consumo de café. Os principais antioxidantes do mesmo são os ácidos clorogénicos e, após a ingestão aguda de café por seres humanos, tem sido verificado um aumento significativo de 5,5% na atividade antioxidante no plasma (Stalmach *et al.*, 2010).

O conteúdo de ácido no café é uma importante indicação da sua qualidade e é extremamente dependente do grau e tipo de torra. A determinação do ácido clorogénico no mesmo é um aspeto importante do controle de qualidade do produto final, uma vez que as suas características relativamente ao aroma determinam o seu valor comercial (Carvalho *et al.*, 2008). Como tal, foi avaliada a presença do ácido 5-cafeoilquínico (5-CQA), assim como dos seus isómeros, ácido 3-cafeoilquínico (3-CQA) e ácido 4-cafeoilquínico (4-CQA), nas diferentes amostras de café verde. A Tabela 3.16 e Figura 3.13 mostram os resultados obtidos para o ácido 5-CQA, a Tabela 3.17 e Figura 3.14 apresentam os resultados obtidos para o ácido 3-CQA e, por fim, a Tabela 3.18 e a Figura 3.15 exibem os resultados para o ácido 4-CQA.

Tabela 3.16 - Médias obtidas para o teor em 5-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras *a*, *b* e *c* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor em 5-CQA (%)
1 - AB	2,80 \pm 0,21 ^c
2 - ACR	3,30 \pm 0,19 ^b
3 - RV	3,84 \pm 0,27 ^a
4 - RA	2,54 \pm 0,19 ^c

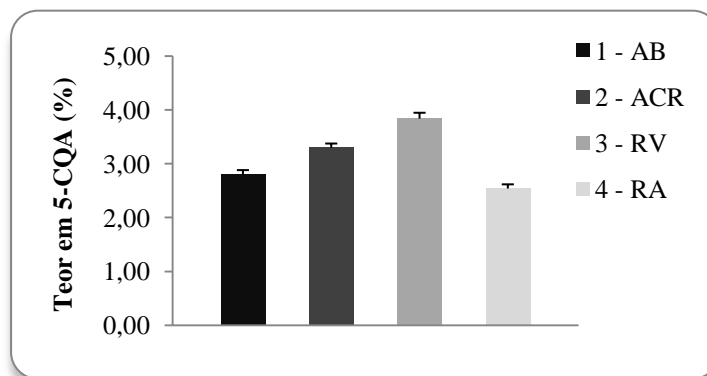


Figura 3.13 - Representação gráfica do teor de 5-CQA (%) presente nas amostras de café verde em estudo.

A Tabela 3.16 e a Figura 3.13 revelam equilíbrio no teor em 5-CQA entre as amostras de café Arábica e Robusta, havendo contudo maior teor nas amostras provenientes de *Coffea arabica* da Costa Rica e *C. canephora* do Vietname. Aquela que apresentou menor quantidade deste ácido foi o café Robusta de Angola. Estes resultados não permitem tirar conclusões com caráter definitivo, dado que a relação de CGA com a qualidade da chávina de café é ainda incerta e de alguma forma controversa. Um estudo revelou que a adição de diCQA conferiu um sabor desagradável ao café, que desapareceu após a adição subsequente de CQA. No entanto, alguns autores revelam também que os níveis totais de CGA presentes no café estão inversamente relacionados com a qualidade do mesmo, com maior teor de CGA sendo observado em amostras de qualidades inferiores (Farah e Donangelo, 2006).

Franca *et al.* (2005) estudaram grãos de café verde defeituosos e normais da espécie *Coffea arabica* com origem no Brasil e encontraram 3,18% de 5-CQA, sendo o mesmo superior ao encontrado para a amostra brasileira em estudo. Duarte *et al.* (2010) também analisaram cultivares de café Arábica provenientes do Brasil, tendo encontrado teores em 5-CQA entre 3,16 e 3,68%, valores estes que são também superiores àquele encontrado para a amostra AB em estudo. Além destes investigadores, também Monteiro e Farah (2012) estudaram cultivares *Coffea arabica* brasileiras, tendo encontrado uma gama em teores de 5-CQA entre 3,59 e 3,91%, os quais são maiores do que aqueles obtidos para o café Arábica do Brasil. Também Siqueira e Abreu (2006) estudaram amostras de café Arábica do Brasil, tendo encontrado um teor médio em 5-CQA de 2,77%, valor este que é muito semelhante àquele obtido para a amostra AB em estudo. Anthony *et al.* (1993) realizaram uma análise mais geral do género *Coffea* L. e obtiveram teores em 5-CQA entre 0,14 e 9,76%. Este intervalo difere significativamente daqueles até agora mencionados, no entanto, os conteúdos em 5-CQA obtidos tanto para as amostras em estudo, *C. arabica* do Brasil, bem como para a mesma espécie mas com origem na Costa Rica (Tabela 3.16), encontram-se dentro dos limites estabelecidos por Anthony e seus colaboradores. Risso *et al.* (2007) analisaram amostras de café verde da espécie *Coffea canephora* tendo encontrado quantidades de 5-CQA entre 1,34 e 3,58%, o que significa que a amostra

RA se encontra dentro do intervalo estabelecido, não sucedendo o mesmo com a amostra RV, que apresentou quantidade superior deste ácido clorogénico.

Num estudo menos recente, Martín *et al.* (1998) analisaram a composição química de variedades de *Coffea arabica* e *canephora* de forma a tentar determinar diferenças entre elas. Para tal, utilizaram um número considerável de amostras de diferentes origens geográficas. Aquele representado em maior número foi o Brasil, com 12. No entanto, apenas uma amostra de café Arábica teve origem na Costa Rica, assim como apenas uma representou o café Robusta do Vietname. Relativamente ao café Robusta de Angola, nenhuma amostra com esta origem foi avaliada, contudo, houve amostras africanas que foram estudadas por estes investigadores, sendo as mesmas provenientes de Uganda e da Costa do Marfim que serão, portanto, utilizadas para comparação com o teor em 5-CQA obtido para a amostra RA em estudo (Tabela 3.16). Os teores obtidos nas diferentes amostras avaliadas por Martín *et al.* (1998) foram os seguintes: *C. arabica* do Brasil – 2,7 a 4,8%; *C. arabica* da Costa Rica – 3,5%; *C. canephora* do Vietname – 3,6%; *C. canephora* da Costa do Marfim – 4,6 a 5,6% e, por fim, *C. canephora* de Uganda – 3,8 a 4,7%. Comparando estes valores com aqueles exibidos na Tabela 3.16 pode dizer-se que a amostra AB apresenta um teor em 5-CQA dentro do intervalo mostrado; a amostra ACR, apesar de se encontrar próxima do valor encontrado por Martín e seus colaboradores para o 5-CQA, ostenta um teor um pouco inferior; a amostra RV superou a apresentada pelos mesmos autores e, por fim, quanto à amostra RA, o seu conteúdo em 5-CQA é muito inferior àqueles cafés originários da Costa do Marfim e de Uganda. Talvez esta diferença se deva à distância geográfica entre Angola e os dois países.

Além do 5-CQA, é importante também conhecer os teores respeitantes aos isómeros do mesmo, uma vez que, em conjunto com o 5-CQA, participam no poder antioxidante do café e, além disto, parecem ter um papel marcante na qualidade do mesmo. Como tal, a Tabela 3.17 e a Figura 3.14, assim como a Tabela 3.18 e a Figura 3.15 mostram os resultados obtidos quanto ao conteúdo de 3-CQA e 4-CQA nas quatro amostras em estudo (AB, ACR, RV e RA), respetivamente.

Tabela 3.17 - Médias obtidas para o teor em 3-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras *a*, *b* e *c* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor em 3-CQA (%)
1 - AB	$0,306 \pm 0,025^c$
2 - ACR	$0,336 \pm 0,019^b$
3 - RV	$0,386 \pm 0,017^b$
4 -RA	$0,556 \pm 0,038^a$

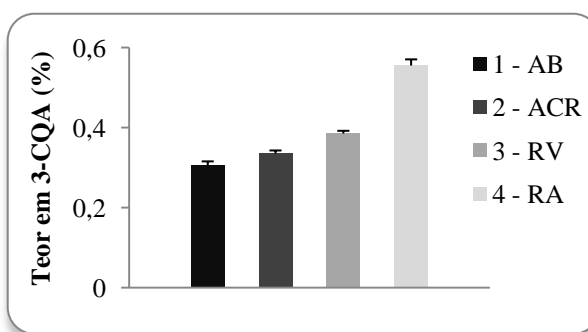


Figura 3.14 - Representação gráfica dos resultados obtidos quanto ao teor de 3-CQA (%) nas amostras de café verde em estudo.

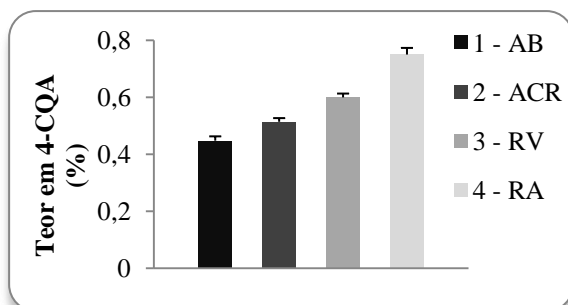


Figura 3.15 - Representação gráfica dos resultados obtidos quanto ao teor de 4-CQA (%) nas amostras de café verde em estudo.

Tabela 3.18 - Médias obtidas para o teor em 4-CQA nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 6$). As letras *a*, *b* e *c* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostra de café verde	Teor em 4-CQA (%)
1 - AB	$0,447 \pm 0,037^c$
2 - ACR	$0,513 \pm 0,032^b$
3 - RV	$0,599 \pm 0,033^b$
4 -RA	$0,750 \pm 0,057^a$

As Tabelas 3.17 e 3.18, em conjunto com as Figuras 3.14 e 3.15, permitem-nos tirar algumas conclusões, sendo a mais evidente a variação semelhante existente entre as quatro amostras, para ambos os isómeros, ou seja, tanto para o 3- como para o 4-CQA, o seu teor decresce na seguinte ordem: RA, RV, ACR e AB. Poderia afirmar que os resultados são satisfatórios se for realmente verdadeira a hipótese mencionada por autores como Farah e Donangelo (2006), que apontam para a possibilidade do teor em ácidos clorogénicos variar inversamente com a qualidade do café. Além disto, é possível detetar um teor mais elevado de 4-CQA relativamente ao isómero 3-CQA, para as quatro amostras. Acrescenta-se também que a diferença de *Coffea canephora* proveniente de Angola, comparativamente com as restantes amostras em estudo, é mais significativa relativamente ao 3-CQA (Figura 3.14).

Ky *et al.* (2001) avaliaram, a nível químico, amostras de café verde dos génotipos *Coffea arabica* e *canephora*, de forma a perceber a existência, ou não, de diferenças entre as mesmas. Entre os compostos analisados encontrava-se o isómero 3-CQA, sendo a gama de teores encontrados de 0,16 - 0,25% e 0,43 - 1,33% para o *Coffea arabica* e *C. canephora*, respetivamente. Conclui-se, portanto,

que à exceção da amostra RA, todas as outras se encontram fora dos limites estabelecidos por Ky e seus colaboradores (2001).

Duarte *et al.* (2010) realizaram um estudo no qual investigaram sobre os ácidos clorogénicos e outros compostos relevantes de cultivares de café Arábica com origem brasileira. A quantidade de 3- e 4-CQA encontrada nas amostras de café situou-se entre 0,384 - 0,528% e 0,503 - 0,685%, respetivamente. Comparando os resultados obtidos para os cafés Arábica, verifica-se que, à exceção da amostra ACR na determinação do isómero 4-CQA, as demais não se encontram dentro dos limites apresentados por Duarte e seus colaboradores (2010), uma vez que mostraram estar abaixo dos intervalos propostos. Mais recentemente, Monteiro e Farah (2012) fizeram um estudo idêntico em que foram avaliadas, mais uma vez, diferentes cultivares de *Coffea arabica* com origem no Brasil. Contudo, os resultados alcançados pelas mesmas são distintos, com um intervalo em quantidade de 3-CQA e 4-CQA de 0,569 a 0,578% e 0,654 a 0,788%, respetivamente. Como tal, os valores para ambos os Arábicas das amostras em análise (AB e ACR), relativamente aos dois isómeros, são inferiores aos apresentados por Monteiro e Farah (2012).

Risso *et al.* (2007) avaliaram os ácidos fenólicos de várias cultivares de *Coffea canephora*, sendo os intervalos determinados para os teores em 3- e 4-CQA de 0,375 – 0,788% e 0,370 – 0,736%, respetivamente. Fazendo uma comparação com as amostras do café Robusta em estudo (RV e RA) verifica-se que, à exceção do RA no que diz respeito ao conteúdo em 4-CQA, os teores encontrados estão dentro dos intervalos propostos por estes investigadores.

Concluída a análise de alguns dos ácidos clorogénicos presentes nos grãos de café verde com diferentes origens geográficas, pode afirmar-se que a composição química deste é muito variável. No entanto, alguns autores justificam este facto com diversos fatores, entre os quais, a genética, o grau de maturação na colheita dos grãos, o método de colheita, as condições de processamento, fatores ambientais, parâmetros climáticos e práticas agrícolas. No entanto, a diversidade da metodologia empregada na análise dos CGA é outro fator importante no estabelecimento da sua concentração total, pois pode haver uma determinada discrepância entre os resultados obtidos por métodos cromatográficos de alta resolução e os resultados obtidos por métodos menos sofisticados (Farah e Donangelo, 2006).

3.2.3 – Ácidos hidroxicinâmicos

Os compostos fenólicos são substâncias amplamente distribuídas na Natureza, tendo sido detetados até hoje mais de 8000 compostos fenólicos em plantas. Podem ser pigmentos, que dão a aparência colorida aos alimentos, ou produtos do metabolismo secundário, normalmente derivados de reações de defesa das plantas contra agressões do ambiente. Esses compostos agem como antioxidantes, não somente pela sua habilidade para doar hidrogénio ou eletrões, mas também em virtude dos seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes do alimento, particularmente dos lípidos (Silva *et al.*, 2010).

Os compostos fenólicos apresentam uma grande diversidade e dividem-se em flavonoides (polifenóis) e não-flavonoides (fenóis simples ou ácidos). Os flavonoides compreendem um grupo de compostos fenólicos amplamente distribuídos nas frutas e nos vegetais, sendo as suas fontes principais o café, a cebola, a maçã, a uva, a cerveja, o vinho tinto e, especialmente, o chá. Na classe dos não-flavonoides encontram-se os derivados dos ácidos hidroxicinâmico e hidroxibenzóico. A sua atividade antioxidante está relacionada com a posição dos grupos hidroxilo e também com a proximidade do grupo $\text{-CO}_2\text{H}$ em relação ao grupo fenilo. Quanto mais próximo esse grupo estiver do grupo fenilo maior será o poder antioxidante do grupo hidroxilo na posição meta. Os principais compostos fenólicos não-flavonoides derivados dos ácidos hidroxicinâmicos são os ésteres do ácido cafeico, p-cumárico e ferúlico, que estão presentes em alimentos como maçã, pêra, cereja, damasco e café (Silva *et al.*, 2010).

Os derivados dos ácidos hidroxicinâmicos são uma importante categoria de ácidos fenólicos, os quais podem fornecer importantes benefícios como antioxidantes. Em frutas, verduras e grãos integrais, os ácidos hidroxicinâmicos ocorrem principalmente na sua forma acoplada, conjugados e esterificados. Os compostos fenólicos podem agir como antioxidantes por diferentes mecanismos, incluindo a eliminação de radicais livres, metal quelante e ligação a proteínas. Os polifenóis das plantas são antioxidantes naturais e grande parte das suas propriedades farmacológicas é considerada devido à sua ação antioxidante (Maurya e Devasagayam, 2010).

Dada a importância que os ácidos hidroxicinâmicos parecem ter na saúde torna-se relevante e interessante a quantificação dos mesmos no café verde. A Tabela 3.19 e as Figuras 3.16, 3.17 e 3.18 exibem o teor destes compostos nas amostras de café verde em estudo.

Tabela 3.19 - Médias obtidas para o teor em ácidos hidroxicinâmicos nas diferentes amostras de café verde \pm desvio padrão ($n = 4$). As letras *a* e *b* representam diferenças significativas entre as amostras ($p \leq 0,01$).

Amostras de café verde	Teor em ácidos hidroxicinâmicos (mg kg^{-1})			
	Ác. Cafeico	Ác. P-cumárico	Ác. Ferúlico	Total
1 - AB	$9,72 \pm 6,64^a$	$24,08 \pm 9,73^a$	$139,47 \pm 53,06^b$	173,27
2 - ACR	$7,36 \pm 5,20^a$	$11,17 \pm 8,31^a$	$72,94 \pm 34,85^b$	91,47
3 - RV	$7,96 \pm 0,71^a$	$14,58 \pm 2,93^a$	$453,86 \pm 63,16^a$	476,40
4 - RA	$3,25 \pm 1,05^a$	$17,64 \pm 9,37^a$	$395,93 \pm 131,88^a$	416,82

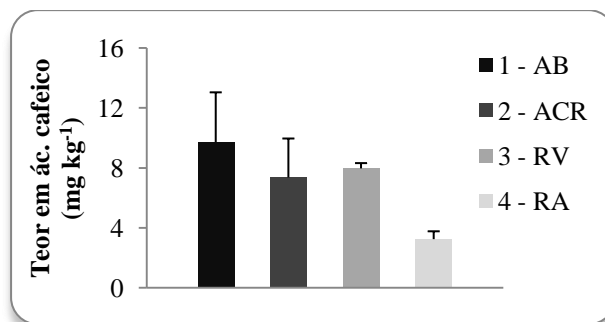


Figura 3.16 - Representação gráfica do teor de ácido cafeico (mg kg⁻¹ de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.

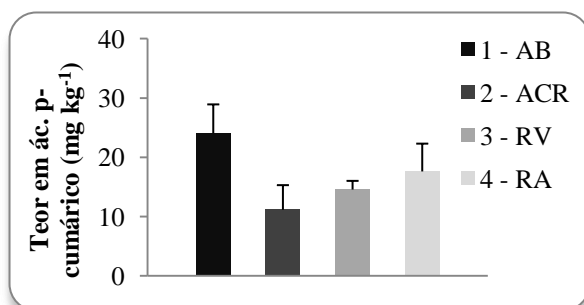


Figura 3.17 - Representação gráfica do teor de ácido p-cumárico (mg kg⁻¹ de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.

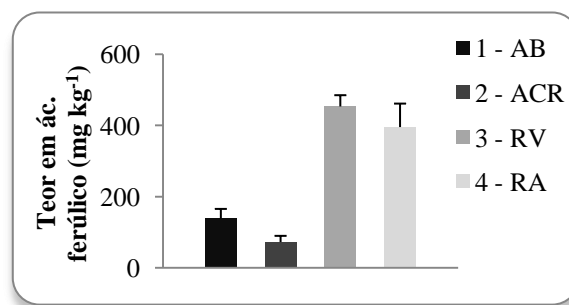


Figura 3.18 - Representação gráfica do teor de ácido ferúlico (mg kg⁻¹ de café) obtido para as amostras de café verde em estudo.

A análise da Tabela 3.19 e Figuras 3.16, 3.17 e 3.18 permite tirar várias conclusões relativamente à presença destes compostos em cafés com diferentes origens geográficas. Contudo, numa primeira análise, é evidente a superioridade quanto ao conteúdo em ácido ferúlico nas amostras de café verde quando comparado com os outros dois ácidos.

O teor em ácido cafeico encontra-se em maior percentagem nos cafés Arábica em relação aos cafés Robusta, sendo o Arábica brasileiro aquele que apresenta maior quantidade deste ácido, seguindo-se o Robusta do Vietname e o Arábica da Costa Rica. Quanto ao teor em ácido p-cumárico, a sua presença nos cafés Arábica e Robusta é equilibrada, no entanto, os cafés Arábica apresentam um teor ligeiramente superior. Contudo, aparece em maior percentagem no café Arábica do Brasil, seguindo-se o Robusta de Angola e do Vietname. Comparativamente com o ácido cafeico, aquele que mais variou foi *Coffea canephora* de Angola, o qual contém apenas 3,25 mg de ácido cafeico e 17,64 mg de ácido p-cumárico por kg de café verde. Relativamente ao ácido ferúlico, a sua distribuição nas amostras de café em estudo difere bastante daquelas observadas para o ácido cafeico e ferúlico. Contrariamente ao verificado para o ácido cafeico e p-cumárico, o ácido ferúlico foi encontrado em maior quantidade nos cafés Robusta, existindo até diferenças significativas entre os mesmos e os cafés Arábica. Em relação aos últimos, o Brasil mostrou conter maior percentagem deste ácido.

Apesar dos ácidos hidroxicinâmicos presentes no café verde não terem uma fonte de pesquisa tão vasta como outros compostos (cafeína, trigonelina e ácidos clorogénicos), existem estudos cujo

objetivo é a quantificação dos mesmos. Risso *et al.* (2007) analisaram amostras de *Coffea canephora* com origem no Brasil quanto ao seu teor em ácido cafeico e ferúlico. Os intervalos apresentados pelas mesmas quanto ao conteúdo destes ácidos foram os seguintes: 4,1 – 11,6 mg de ácido cafeico e 15,0 – 28,5 mg de ácido ferúlico, por kg de café verde, respetivamente. Comparando os valores das amostras (Tabela 3.19) com estes dados conclui-se que o teor em ácido cafeico para o café Robusta do Vietname se encontra dentro do intervalo mostrado, no entanto, o mesmo não se passa com o café da mesma espécie com origem em Angola. Quanto ao ácido ferúlico, os valores apresentados para ambas as amostras em estudo de café Robusta são significativamente superiores ao intervalo apresentado por Risso e seus colaboradores. Esta diferença, muito possivelmente, deve-se à diferença dos fatores climáticos existentes nos dois países, levando ao desenvolvimento de grãos com composições variadas.

Andrade *et al.* (1998) investigaram sobre a presença de diferentes ácidos hidroxicinâmicos em amostras de *Coffea arabica* e *C. canephora*, a primeira originária da América Central (Honduras) e a segunda do Uganda. A amostra das Honduras apresentou os seguintes teores: 1051 mg de ácido cafeico, 340 mg de ácido p-cumárico e 841 mg de ácido ferúlico por kg de café verde. Já a amostra do Uganda exibiu os seguintes teores: 1125 mg de ácido cafeico, 302 mg de ácido p-cumárico e 1153 mg de ácido ferúlico, por kg de café verde. Analisando os valores da Tabela 3.19, conclui-se que os teores dos diferentes ácidos nas amostras varia significativamente dos referidos por estes autores (Andrade *et al.*, 1997).

Contudo, os mesmos investigadores (Andrade *et al.*, 1998) realizaram um estudo mais extenso onde foi analisada a composição em ácidos hidroxicinâmicos de cafés Arábica e Robusta com diferentes origens, sendo o objetivo a diferenciação dos mesmos através desta análise. Faziam parte dos países de origem o Brasil, a Costa Rica, o Vietname e Angola, sendo os intervalos relativamente aos teores dos diferentes ácidos os seguintes: ácido cafeico – 860 a 980 mg para *C. arabica* do Brasil, 950 mg para *C. arabica* da Costa Rica, 1360 a 1510 mg para *C. canephora* do Vietname e 880 a 1190 mg para *C. canephora* de Angola, por kg de café verde; ácido p-cumárico – 310 mg para *C. arabica* do Brasil e Costa Rica, 280 a 380 mg para *C. canephora* do Vietname e 280 a 510 mg para *C. canephora* de Angola; ácido ferúlico – 660 a 730 mg para *C. arabica* do Brasil, 670 mg para *C. arabica* da Costa Rica, 1220 a 1230 mg para *C. canephora* do Vietname e 840 a 1020 mg para *C. canephora* de Angola, por kg de café verde. Comparando estes dados com aqueles presentes na Tabela 3.19, verifica-se que as amostras em análise (AB, ACR, RV e RA) apresentaram um teor acentuadamente baixo de ácido cafeico, p-cumárico e ferúlico quando comparado com os valores alcançados por Andrade *et al.* (1998).

Contudo, num estudo mais recente, Alonso-Salces *et al.* (2009) efetuaram a caracterização botânica e geográfica de amostras de café verde, tendo avaliado o conteúdo fenólico (ácido cafeico e ferúlico, apenas) e as metilxantinas do mesmo. Estes utilizaram para a concretização do seu estudo amostras de café provenientes de todos os cantos do mundo, estudando-as divididas em continentes.

Deste modo, o café Arábica da América do Sul e América Central apresentou um teor em ácido ferúlico entre 22 a 93 mg por kg de café verde. Isto significa que a quantidade deste ácido na amostra ACR se encontra dentro deste intervalo, embora não aconteça o mesmo para AB, a qual apresenta maior conteúdo em ácido ferúlico que o intervalo mostrado anteriormente. Já África apresentou um intervalo em ácido ferúlico de 27 - 76 mg por kg de café verde, no entanto, a amostra RA (Tabela 3.19) apresentou um valor superior ao descrito. Por fim, os investigadores trabalharam com amostras do Vietname, que foi o único no qual se determinaram os teores em ácido cafeico e ferúlico, contendo 415 a 605 mg e 183 a 241 mg por kg de café verde, respetivamente. Pela Tabela 3.19 verifica-se que a amostra RV tem uma percentagem de ácido cafeico muito inferior à obtida por estes mesmos autores. O mesmo não sucede com o ácido ferúlico, uma vez que o teor deste apresentado por RV é bastante superior.

4 – CONCLUSÃO

A origem geográfica das plantas de café parece ser um fator relevante na definição da respetiva qualidade, nomeadamente o sabor, o aroma e a robustez, aspeto que justifica uma identificação das características de cafés com proveniências distintas. Neste enquadramento, com este estudo justifica-se a análise física e química de quatro amostras de café verde com origem no Brasil, Costa Rica, Vietname e Angola possuindo, no entanto, origem botânica diferente, sendo as duas primeiras correspondentes ao *Coffea arabica* e, as restantes, originárias de *Coffea canephora*. Tendo em conta a caracterização física, todas as amostras ostentavam grãos com pergaminho apresentando aderência considerável, no entanto, relativamente à cor, destacaram-se pela sua semelhança, as amostras do Brasil e da Costa Rica. Por oposição, o café de Angola foi o único a apresentar uma coloração castanha, a qual poderá ser um indicador da menor qualidade. Quanto aos parâmetros respeitantes à massa e massa volúmica dos grãos de café, concluiu-se que oscilam de forma acentuada entre os vários cafés.

A existência de defeitos nos grãos de café é um aspeto que contribui significativamente para a qualidade do mesmo, o que torna a sua quantificação fundamental. Nos cafés em estudo, verificou-se que o café Arábica da Costa Rica apresentou maior percentagem de defeitos, por oposição ao café Arábica do Brasil, cuja qualidade se destacou.

O tamanho dos grãos de café, ou seja, a análise granulométrica dos mesmos é também um fator determinante para o valor do café, sendo a respetiva uniformidade um indicador de qualidade. Esta análise possibilitou apurar que, face a este parâmetro, o café com qualidade significativamente superior é o *Coffea arabica* do Brasil.

O teor de água dos grãos de café é um fator físico a ter em conta, uma vez que pode ser bastante prejudicial para os cafés em geral, podendo até, face ao desenvolvimento de fungos, ser responsável pela deterioração dos mesmos. Neste contexto, verificou-se que a amostra com maior e menor teor de água foi o café Robusta do Vietname e o café Arábica do Brasil, respetivamente.

Em relação à avaliação da cor do café moído e em grão, a análise obtida permitiu concluir que a coloração interior e exterior dos grãos é bastante variável, ou seja, não revela homogeneidade, não podendo assim apontar-se uma tendência definida.

Embora se tenha assumido a identificação de marcadores químicos em função da produção geográfica das diferentes amostras como o objetivo principal deste trabalho, verificou-se uma grande semelhança na respetiva composição química. Destacam-se contudo alguns parâmetros, nomeadamente a diferença significativa entre cafés Arábica e Robusta relativamente ao teor em cafeína, assim como a existência de uma concentração em trigonelina mais elevada para os cafés Arábica. Quanto à cafeína, o café que apresentou maior e menor quantidade foi o Robusta do Vietname e o Arábica da Costa Rica, respetivamente. Já a trigonelina foi encontrada em maior percentagem no café Arábica do Brasil, por oposição ao café Robusta do Vietname. Os resultados

relativos à cafeína seriam contudo previsíveis, pois o *Coffea canephora* é reconhecido pela concentração elevada neste alcaloide. Quanto ao teor em trigonelina, pelo facto de oscilar com a variedade do café, não se sugerem qualquer tipo de conclusões.

No que se refere aos ácidos clorogénicos, o 5-cafeoilquínico (5-CQA) mostrou uma distribuição idêntica tanto em cafés Arábica quanto Robusta. Contudo, o café Robusta do Vietname continha maior teor deste ácido, contrariamente ao café Robusta de Angola, que apresentou o teor mais baixo. Já os isómeros deste ácido, o 3-cafeoilquínico e o 4-cafeoilquínico, apresentam um teor superior nos cafés Robusta, embora para o primeiro tenha havido uma diferença mais significativa. O ácido 3- e 4-cafeoilquínico encontraram-se em maior quantidade nos cafés Robusta de Angola, por oposição à tendência detetada no café Arábica do Brasil. Embora o teor em 5-cafeoilquínico não revele uma tendência clara relativamente aos respetivos isómeros, os resultados parecem reforçar os estudos realizados por investigadores que afirmam a superioridade de *Coffea arabica* comparativamente ao *C. canephora*, dada a existência de um teor em ácidos clorogénicos inferior em cafés Arábica.

Relativamente aos ácidos hidroxicinâmicos, o cafeico e o p-cumárico variaram de forma desigual nas quatro amostras. Apesar disto, a amostra brasileira foi aquela cujo teor destes ácidos foi encontrada em maior percentagem, por oposição ao café Robusta de Angola e o Arábica da Costa Rica. No entanto, houve uma nítida diferença entre as amostras Robusta e Arábica quanto ao teor em ácido ferúlico, tendo sido as primeiras a conter um teor superior deste ácido. Tal como o ácido clorogénico 5-cafeoilquínico, os teores dos ácidos cafeico e p-cumárico também revelaram tendências contraditórias. Neste contexto aponte-se que tal como os ácidos clorogénicos, os ácidos hidroxicinâmicos parecem ter um efeito negativo na qualidade final da bebida de café. Eventualmente este aspeto poderá decorrer do facto dos ácidos hidroxicinâmicos contribuírem para a formação dos ácidos clorogénicos e, além disto, serem conhecidos por atribuírem um sabor amargo desagradável à bebida de café.

Fazendo uma avaliação geral das quatro amostras de café em estudo, pode afirmar-se que o café Arábica do Brasil é aquele que apresenta maior qualidade relativamente à caracterização física. Porém, relativamente à análise química tornam-se necessários estudos complementares para uma definição completa da identificação de marcadores químicos face à produção geográfica nas mesmas.

5 – BIBLIOGRAFIA

- About.com Chemistry (2012), <http://chemistry.about.com/od/moleculescompounds/a/caffeine.htm>, consultado em Junho de 2012.
- Agresti, P. D. C. M., Franca, A. S., Oliveira, L. S., Augusti, R., (2008), Discrimination between defective and non-defective Brazilian coffee beans by their volatile profile, *Food Chemistry* 106, 787–796.
- Aguiar, A. T. E., Fazuoli, L. C., Salva, T. J. G., Favarin, J. L. (2005) *Diversidade Química de Cafeeiros na espécie Coffea canephora*, Bragantia, Campinas, v.64, n.4, 577-582.
- Alonso-Salces, R. M., Serra, F., Reniero, F., Károly, H., (2009), Botanical and Geographical Characterization of Green Coffee (*Coffea arabica* and *Coffea canephora*): Chemometric Evaluation of Phenolic and Methylxanthine Contents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57, 4224–4235.
- Asociacion Cafes Finos de Costa Rica, (2011), Costa Rica, <http://www.scacr.com/en/history-of-coffee-in-costa-rica/>, consultado em Abril de 2012.
- Andrade, P. B., Leitão, R., Seabra, R. M., Oliveira, M. B., Ferreira, M. A., (1997), Development of an HPLC / Diode Array Detector Method for simultaneous determination of seven hydroxycinnamic acids in green coffee. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 20:2023-2010.
- Andrade, P. B., Leitão, R., Seabra, R. M., Oliveira, M. B., Ferreira, M. A., (1998), 3,4-Dimethoxycinnamic acid levels as a tool for differentiation of *Coffea canephora* var. robusta and *Coffea Arabica*. *Food Chemistry*, 511-514.
- Anthony, F., Clifford, M. N., Noirod, M., (1993), Biochemical diversity in the genus *Coffea* L.: chlorogenic acids, caffeine and mozambioside contents. *Genetic Resources and Crop Evolution* 40: 61-70.
- Azevedo, S., (2012), CoffeeLetter “Os grãos do Mundo”. Disponível em <http://www.academiadocafe.pt/content/coffeeletters/0003.pdf> (consultado em Agosto de 2012).
- Belay, A., Ture, K., Redi, M., Asfaw, A., (2008), Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer. *Food Chemistry* 108, 310-315.
- Bicho, N. C. C., Oliveira, J. F. S., Lidon, F. J. C., Ramalho, J. C., Leitão, A. E., (2011), *O café – origens, produção, processamento e definição de qualidade*. Editorial João Costa, Lisboa, 11 e 54.
- Bicho, N. C. C., (2004), *Qualidade e segurança alimentar no café verde e aclimação do género Coffea em condições de stress ambiental*. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 88, 89, 90 e 93-96.
- Black River Roasters (2011), <http://www.blackriverroasters.com/blog/>, consultado em Junho de 2012.
- Bonita, J. S., Mandarano, M., Shuta, D., Vinson, J., (2007), Coffee and cardiovascular disease: In vitro, cellular, animal, and human studies. *Pharmacological research* 55, 187-198.
- Boot, W., (2005), Cupping for Flavor vs. Defects, *Roast Magazine*, 1631 NE Broadway No. 125, Portland.

Borges, F. B., Jorge, J. T., Noronha, R., (2002), Influência da idade da planta e da maturação dos frutos no momento da colheita na qualidade do café, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 22(2): 158-163.

Campa, C., Ballester, J. F., Doulbeau, S., Dussert, S., Hamon, S., Noirot, M., (2004), Trigonelline and sucrose diversity in wild *Coffea* species. *Food Chemistry* 88, 39–43.

Campo, G., Berregi, I., Caracena, R., Zuriarrain, J., (2010), Quantitative determination of caffeine, formic acid, trigonelline and 5-(hydroxymethyl)furfural in soluble coffees by ¹H NMR spectrometry, *Talanta* 81, 367–371.

Carvalho, M. L., Santhiago, M., Peralta, R. A., Neves, A., Micke, G. A., Vieira, I. C., (2008), Determination of chlorogenic acid in coffee using a biomimetic sensor based on a new tetranuclear copper(II) complex. *Talanta* 77, 394–399.

Casal, S., Andrade, P. B., Ferreres, F., Garcia-Viguera, C., Ferreira, M.A (1999) Analysis of hydroxycinnamic acids of *Coffea*: a comparison of high performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 22:513-521.

Casal, S. I. P., (2004), *Compostos nitrogenados do café – Desenvolvimento de metodologias analíticas e sua aplicação na discriminação de espécies e no controlo da intensidade da torra*. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, Porto, 10-15.

Castelnuovo, A. D., Giuseppe, R., Iacoviello, L., Gaetano, G., (2012), Consumption of cocoa, tea and coffee and risk of cardiovascular disease. *European Journal of Internal Medicine* 23, 15–25.

Café com Bloggagem, 2011, disponível em <http://cafecombloggagem.wordpress.com/2011/12/05/a-lenda-do-cafe/> (consultado em Setembro de 2012).

Chandrasekar, V., Viswanathan, R., (1999), Physical and Thermal Properties of Coffee. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 73, 227 – 234.

Cheng, J., Dai, F., Zhou, B., Yang, L., Liu, Z., (2007), Antioxidant activity of hydroxycinnamic acid derivatives in human low density lipoprotein: Mechanism and structure–activity relationship, *Food Chemistry*, 104(1), 132–139.

Coffee chemistry.com (2011), disponível em <http://www.coffeechemistry.com/index.php/Table/General/>, consultado em Junho de 2012.

Corrêa, P. C., Oliveira, G. H. O., Botelho, F. M., Goneli, A. L. D., Carvalho, F. M., (2010), *Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (Coffea arabica L.) durante o processo de secagem*, Rev. Ceres, Viçosa, v. 57, n.5, 595-601.

Correia, M. N. G., (1990) *Influência da torra na evolução dos ácidos clorogénicos do café*. Dissertação de doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 281.

Craig, A. P., Franca, A. S., Oliveira, L. S., (2012), Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees, *Food Chemistry* 132, 1368–1374.

Duarte, G. S., Pereira, A. A., Farah, A., (2010), Chlorogenic acids and other relevant compounds in Brazilian coffees processed by semi-dry and wet post-harvesting methods, *Food Chemistry* 118, 851–855.

D'haeze, D., Deckers, J., Raes, D., Phong, T. A., Loi, H. V., (2005), Environmental and socio-economic impacts of institutional reforms on the agricultural sector of Vietnam Land suitability assessment for Robusta coffee in the Dak Gan region. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 105, 59–76.

Eat at home, Home Roasted Coffee Beans, 2012, disponível em <http://eatathomecooks.com/2009/07/home-roasted-coffee-beans.html> (consultado em Setembro de 2012).

Ellie e Emmie, (2012), Emmie & Ellie's Online Coffee Scoop, <http://www.coffee.org/blogs/>, consultado em Abril de 2012.

Esquivel, P., Jiménez, V.M., (2011), Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, doi:10.1016/j.foodres.2011.05.028.

Esteves, A. B., Oliveira, F. S., (1970), *Contribuição para o estudo das características dos cafés de Angola*. Junta de investigações do Ultramar, Lisboa, 21, 52, 57, 114 e 126.

Faganello, L. R., (2011), Fatores que influenciam a qualidade do café no Paraná, Santa Terezinha de Itaipu, 31.

Food and Agriculture Organization of United Nations, (2012), *Reducing ochratoxin A in coffee*. <http://www.coffee-ota.org/index.asp>, consultado em Agosto de 2012.

Farah, A., Donangelo, C. M., (2006), Phenolic compounds in coffee, *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18(1):23-36.

Farah, A., Monteiro, M. C., Calado, V., Franca, A. S., Trugo, L. C., (2006), Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. *Food Chemistry* 98, 373–380.

Fucape Business School, (2011), *A influência do teor de umidade do café arábica na rentabilidade do produtor rural de xxxx-ES*. http://www.fucape.br/premio_excelencia_academica/upld/trab/11/54.pdf, consultado em Agosto de 2012.

Ferreira, L. P., Dias, R. C., Durand, N., Guyot, B., Ramos, J., Perthuis, B., Sandrin-Garcia, P., Benassi M. T., Marraccini P., Pereira, L. F., Leroy, T., Vieira, L. G., Pot, D., (2009), Determinismo genético e molecular do metabolismo de diterpenos em *Coffea* spp. *VI Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*.

Ferruzzi, M. G., (2010), The influence of beverage composition on delivery of phenolic compounds from coffee and tea. *Physiology & Behavior* 100, 33–41.

Flight Coffee, Agriculture - Bean defects and grading, disponível em [http://cdn.shopify.com/s/files/1/0104/2682/files/Agriculture - Bean defects and grading.pdf?399](http://cdn.shopify.com/s/files/1/0104/2682/files/Agriculture_-_Bean_defects_and_grading.pdf?399) (consultado em Agosto de 2012).

Franca, A. S., Mendonça, J. C. F., Oliveira, S. D., (2005a), Composition of green and roasted coffees of different cup qualities. *Science direct, LWT* 38, 709–715.

Franca, A. S., Oliveira, L. S., Mendonça, J. C. F., Silva, X. A., (2005), Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chemistry* 90, 89–94.

Frost-Meyer, N. J., Logomarsino, J. V., (2012), *Impact of coffee components on inflammatory markers: A review*, *Journal of Functional Foods*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jff.2012.05.010>.

Garcia, D. M., (2004), Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas de integração avícola. Dissertação de Mestrado, *Faculdade de veterinária, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, Brasil, 16.

Giomo, G. S., Nakagawa, J., Gallo, P. B., (2008), Beneficiamento de sementes de café e efeitos na qualidade física, Parte da tese de doutorado do primeiro autor apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas (FCA) da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Bragantia, Campinas, v.67, n.4, 997-1010.

Gómez-Ruiz, J. A., Ames, J. M., Leake, D. S., (2008), Antioxidant activity and protective effects of green and dark coffee components against human low density lipoprotein oxidation, *European Food Research and Technology*, 227:1017–1024.

González, A. G., Pablos, F., Martin, M. J., León-Camacho, M., Valdenebro, M. S., (2001), HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameters. *Food Chemistry* 73, 93-101.

Grembecka, M., Malinowska, E., Szefer, P., (2007), Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment* 383, 59-69.

Gulçin, L. (2012) Antioxidant activity of food constituents: an overview, *Archives of Toxicology* 86:345-391.

Hecimovic, I., Belscak-Cvitanovic, A., Horzic, D., Komes, D., (2011), Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. *Food Chemistry* 129, 991–1000.

Hexsel, D., Soirefmann, M., (2011), Cosmeceuticals for Cellulite. *Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery* 30:167-170.

ICC resolução nº407/02 (01/02/02) Resolução número 407. Implementação do Programa de Melhoria da Qualidade do Café. *International Coffee Organization*.

Instrução Normativa nº 8 (11 de Junho de 2003). Regulamento Técnico de Identidade e de Qualidade Para a Classificação do Café beneficiado Grão Cru.

International Coffee Organization, 2012, disponível em <http://www.ico.org/> (consultado em Agosto de 2012).

International Organization of Standardization (1992), International Standard ISSO 10095:1992, Coffee. Determination of caffeine content – Method using high-performance liquid chromatography, 6.

Jacobs, D. A., (2010), DeeJay's Coffee Bean Basics, *Jacobs and James Publishing*, disponível em http://deejayssmokepit.net/RoastingCoffee_files/DeejaysCoffeeBeanBasics.pdfm (consultado em Agosto de 2012).

Jiang, D., Peterson, D. G., (2010), Role of hydroxycinnamic acids in food flavor: a brief overview, *Phytochemistry Reviews* 9:187–193.

Júnior, P. C. A., Corrêa, P. C., (2003), Influência do tempo de armazenagem na cor dos grãos de café pré-processados por “via seca” e “via húmida”, *Ciênc. agrotec.*, Lavras. Vol. 27, n.6, 1268-1276.

Koshiro, Y., Zheng, X., Wang, M., Nagai, C., Ashihara, H., (2006), Changes in content and biosynthetic activity of caffeine and trigonelline during growth and ripening of *Coffea arabica* and *Coffea canephora* fruits, *Plant Science* 171, 242–250.

Ky, C. –L., Louarn, J., Dussert, S., Guyot, B., Hamon, S., Noiro, M., (2001), Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. *Food Chemistry* 75, 223–230.

Kochko, A., Akaffou, S., Andrade, A. C., Campa, C., Crouzillat, D., Guyot, R., Hamon, P., Ming, R., Mueller, L. A., Poncet, V., Tranchant-Dubreuil, C., Hamon, S., (2010), Advances in *Coffea* Genomics. *Advances in Botanical Research*, Volume 53, 23–63.

Lee, R. A., Balick, M. J., (2006), Caffeine. *EXPLORE: The Journal of Science and Healing*, Volume 2, Issue 1, 55–59.

Leite, R. A., (1998), *Qualidade Tecnológica do Café (Coffea arabica L.) pré-processado por “via seca” e “via úmida”*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 19 e 20.

Leroy, T., Ribeyre, F., Bertrand, B., Charmetant, P., Dufour, M., Montagnon, C., Marraccini, P., Pot, D., (2006), Genetics of coffee quality, *Brazilian Journal of Plant Physiology* 18(1):229-242.

Lopes, L. M. V., (2000), *Avaliação da qualidade de grãos crus e torrados de cultivares de café (Coffea arabica L.)*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 86.

Lunz, A. M. P., Bernardes, M. S., Righi, C. A., Favarin, J. L., Costa, J. D., Camargo, F. T., (2007) *Uniformidade de maturação de frutos e classificação de grãos por peneira de café arábica sombreado e a pleno sol*, Trabalho apresentado no Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil.

Martín, M. J., Pablos, F., González, A. G., (1998), Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition. *Talanta* 46, 1259–1264.

Matiello, J. B., Almeida, S. R., (2011), Defeitos nos frutos de café, Procafé Online, Clube de Tecnologia Caféira. <http://www.fundacaoprocafe.com.br/sites/default/files/publicacoes/pdf/folhas/Folha103Defeitosnosfrutos.pdf>, consultado em Agosto de 2012.

Maurya, D. K., Devasagayam, T. P. A., (2010), Antioxidant and prooxidant nature of hydroxycinnamic acid derivatives ferulic and caffeic acids. *Food and Chemical Toxicology* 48, 3369–3373.

Mendes, A. J. T., (1951), *A hibridação interespecífica no melhoramento do café*, Bragantia, Vol. 11, nº 10-12.

Mendonça, J. C. F., Franca, A. S., Oliveira, L. S., Nunes, M., (2008), Chemical characterisation of non-defective and defective green arabica and robusta coffees by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS), *Food Chemistry* 111, 490–497.

Mendonça, J. C. F., Franca, A. S., Oliveira, L. S., (2009), Physical characterization of non-defective and defective Arabica and Robusta coffees before and after roasting. *Journal of Food Engineering* 92, 474–479.

Merck Sharp & Dohme Corp., (2012), The Merck Index, disponível em <http://themerckindex.chemfinder.com/themerckindex/Forms/Home/ContentArea/Home.aspx> (consultado em Agosto de 2012).

- Monteiro, M. C., Farah, A., (2012), Chlorogenic acids in Brazilian *Coffea arabica* cultivars from various consecutive crops. *Food Chemistry*, doi:10.1016/j.foodchem.2012.02.118.
- Morgano, M. A., Faria, C. G., Ferrão, M. F., Bragagnolo, N., Ferreira, M. M. C., (2008), Determinação de umidade em café cru usando espectroscopia NIR e regressão multivariada, *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 28(1): 12-17.
- Murthy, P. S., Naidu, M. M., (2012), Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. *Resources, Conservation and Recycling* 66, 45– 58.
- National Coffee Association, 2012, disponível em <http://www.ncausa.org/> (consultado em Julho de 2012).
- Nehlig, A., (1999), Are we dependent upon coffee and caffeine? A review on human and animal data. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews* 23, 563–576.
- Norma Portuguesa I-1636 (1981) Café verde – Análise granulométrica. Crivagem manual. *Direcção Geral da Qualidade*, Lisboa, 4.
- Norma Portuguesa NP-1521 (1985) Café verde – Determinação de corpos estranhos e determinação de defeitos provenientes do fruto do cafeeiro. *Instituto Português de Qualidade*, Lisboa, 4.
- Norma Portuguesa NP-1535 (1977) Café – Terminologia. *Repartição de Normalização da Inspeção Geral dos Produtos Agrícolas Industriais*, 6.
- Norma Portuguesa NP-1075 (1975) Café verde em grão. Determinação do teor de água. *Instituto Português da Qualidade*, Lisboa, 4.
- Norma Portuguesa NP-1795 (1989) Café – Café verde. Exame olfactivo e visual. *Instituto Português de Qualidade*, Lisboa, 4.
- Norma Portuguesa NP-2285 (1991) Extractos secos de café e de sucedâneos – Determinação da massa volúmica aparente por escoamento livre. *Instituto Português de Qualidade*, Lisboa, 6.
- Oestreich-Janzen, S. (2010) *Chemistry of Coffee*, CAFEA GmbH, Hamburg, Germany, 1085-1096.
- Organização Internacional do Café (<http://www.ico.org/>), Qualidade: Harmonização da Resolução número 420 do Conselho Internacional do Café com a Tabela de Referência de Defeitos do Café Verde da ISO, Londres, Inglaterra, 2006, disponível em <http://www.ico.org/documents/wpboard1005p.pdf> (consultado em Agosto de 2012).
- Paiva, R. N., Carvalho, C. H. S., Mendes, A. N. G., Almeida, S. R., Matiello, J. B., Ferreira, R. A., (2010), *Field Performance of Coffee Progenies (Coffea arabica L.) in Yarginha, Minas Gerais State*, Coffee Science, Lavras, v. 5, n. 1, 49-58.
- Parras, P., Martínez-Tomé, M., Jiménez, A. M. Murcia, M.A., (2007), Antioxidant capacity of coffees of several origins brewed following three different procedures. *Food Chemistry* 102, 582–592.
- Perfecto, I., Vandermeer, J., Mas, A., Pinto, L. S., (2005), Biodiversity, yield, and shade coffee certification. *Ecological Economics* 54, 435– 446.
- Perrone, D., Donangelo, C. M., Farah, A., (2008), Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography–mass spectrometry, *Food Chemistry*, 1030–1035.

- Pimenta, C. J., Vilela, T. C., (1999), Efeito de diferentes percentagens de grãos brocados no rendimento e atividade da polifenoloxidase em café (*Coffea arabica* L.) da região de três pontas –MG. *R. Un. Alfenas*, Alfenas, 5:179-184.
- Pokorný, J., Côté, N., Smidrkalová, E., Janíček, G., (1975), Nonenzymic Browning. XII. Maillard Reactions in Green Coffee. *Z lebensm untersforsch journal* 158, 87-92.
- Ramalakshmi, K., Kubra, I. R., Rao, L. J. M., (2007), Physicochemical Characteristics of Green Coffee: Comparison of Graded and Defective Beans, *Journal of food science: Sensory and Nutritive Qualities of Food*, Vol. 72, Nr. 5.
- Rapusas, R. S., Driscoll, R. H., Srzednicki, G. S., (1995), Bulk Density and Resistance to Airflow of Sliced Onions. *Journal of Food Engineering* 26, 67-80.
- Riksen, N. P., Rongen, G. A., Smits, P., (2009), Acute and long-term cardiovascular effects of coffee: Implications for coronary heart disease. *Pharmacology & Therapeutics* 121, 185–191.
- Risso, E. M., Péres, R. G., Amaya-Farfan, J., (2007), Determination of phenolic acids in coffee by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chemistry* 105, 1578–1582.
- Santos, M. H., Batista, B. L., Duarte, S. M. S., Abreu, C. M. P., Gouvêa, C. M. C. P., (2007), Influência do processamento da torrefação sobre a atividade antioxidante do café (*Coffea arabica*), *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, 604-610.
- Seudieu, D. O., (2008), *The Coffee Industry: History and Future Perspectives*, *International Coffee Organization*, Londres, Reino Unido, 19-25.
- Silva, L. C., (2012), *Café – fruto, grão e bebida*, Boletim Técnico: CAFÉ, UFES – Universidade Federal do Espírito Santo.
- Silva, M. L. C., Costa, R. S., Santana, A. S.M Koblitz, M. G. B., (2010), *Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais*. Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 3, 672.
- Siqueira, H. H., Abreu, C. M. P., (2006), Composição Físico-Química e Qualidade do Café Submetido a Dois Tipos de Torra e com Diferentes Formas de Processamento. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 30, n. 1, 112-117.
- Sobrinho, N. M., (2009), *Avaliação quantitativa e qualitativa do café (Coffea arabica L.) em função dos diferentes graus de maturação na época da colheita*, Trabalho apresentado no Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil.
- SpecialChem, (2012), disponível em <http://www.specialchem4coatings.com/tc/color-handbook/index.aspx?id=cielab> (consultado em Agosto de 2012).
- Stalmach, A., Steiling, H., Williamson, G., Crozier, A., (2010), Bioavailability of chlorogenic acids following acute ingestion of coffee by humans with an ileostomy. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 501, 98–105.
- Teixeira, A. A., Carvalho, A., Fazuoli, L. C., (1979), Avaliação da bebida e outras características de cultivares de *Coffea canephora* e *Coffea congensis*. *Revista Científica do Instituto Agrônomo*, Campinas, vol. 38, Nº 5.
- Thomazini, A., Tomaz, M. A., Martins, L. D., Rodrigues, W. N., (2011), *Abordagem sobre qualidade da bebida no café Conilon*, Universidade Federal do Espírito Santo, 5.

Toci, A. T., Farah, A., (2008), Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. *Food Chemistry* 108, 1133–1141.

Trugo, L. C., Macrae, R., (1984), Chlorogenic Acid Composition of Instant Coffees. *Analyst*, Volume 109.

Vasconcelos, A. L. S., Franca, A. S., Glória, M. B. A., Mendonça, J. C. F., (2007), A comparative study of chemical attributes and levels of amines in defective green and roasted coffee beans. *Food Chemistry* 101, 26–32.

Wang, N., (2012), *Physicochemical Changes of Coffee Beans During Roasting*. Dissertação de mestrado, Universidade de Guelph, Canadá, 5 e 6.